

Fortschritte
der
Teerfarbenfabrikation
und verwandter Industriezweige.

An der Hand der
systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen

Deutschen Reichs-Patente

dargestellt

von

Dr. P. Friedlaender,

Vorstand der chemischen Abteilung des k. k. technologischen Gewerbemuseums in Wien.

Achter Teil

1905—1907.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1908.

ISBN-13:978-3-642-89712-2 e-ISBN-13:978-3-642-91569-7
DOI: 10.1007/978-3-642-91569-7

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1908

VORWORT.

Die Anordnung und Behandlung der Patentliteratur dieses Bandes entspricht denen der früheren. Aufgenommen wurden Patente bzw. Patentanmeldungen bis zum 1. Januar 1907, soweit sie die eigentliche Teerfarbenfabrikation behandeln. Die Patente pharmazeutischen Inhalts konnten bis zum 1. Januar 1908 berücksichtigt werden.

Das Material, das in den jetzt vorliegenden acht Bänden zusammengestellt ist, entspricht den Publikationen des deutschen Patentamts seit dessen Gründung vor 30 Jahren. Im Hinblick auf den Umfang und die Reichhaltigkeit des bisher gegebenen, schien es im Interesse der Übersichtlichkeit wünschenswert, eine zusammenfassende Darstellung der Teerfarbenindustrie an der Hand der Patente zu versuchen, und ich folge gern einem mehrfach geäußerten Wunsch, indem ich in einem kurzen, demnächst erscheinenden Generalregister den stofflichen Inhalt der Bände I—VIII zusammenfasse.

Wien, Juli 1908.

P. Friedlaender.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation	1
Einleitung S. 1. — Aliphatische Verbindungen S. 15. — Formaldehyd- und Ketonverbindungen der Hydroschwefligen- und Sulfoxylsäure S. 41. — Ameisensäure S. 59. — Essigsäure(anhydrid) S. 64. — Oxalsäure S. 71. — Glykolsäure (Glyoxalsäure) S. 74. — Milchsäure S. 76. — Thioglykolsäure S. 81. — Diketostearinsäure S. 82. — Weinsäure S. 82. — Naphtensäuren S. 84. — Aromatische Verbindungen: Sulfoinsäuren S. 85. — Chlorderivate S. 86. — Nitroderivate S. 87. — Aminoverbindungen S. 97. — Elektrolytische Reduktions (und Oxydations)verfahren (Hydrazobenzol usw.) S. 112. — Benzidinderivate und Diamine S. 119. — Diphenylamin-derivate S. 125. — Phenole (Di- und Trioxyverbindungen, Nitro- und Aminophenol(sulfo)- und Karbonsäuren, Thiophenole) S. 128. — Aromatische Alkohole S. 144. — Aldehyde S. 150. — Karbonsäuren S. 158. — Naphthalinderivate S. 163.	
Triphenylmethanfarbstoffe	188
Einleitung S. 188. — Farblose Fuchsinsalze S. 192. — Grüne bis violette o-Sulfoderivate S. 192. — Grüne beizenziehende Triphenylmethanazofarbstoffe S. 199. — Alkylaminooxybenzoylbenzoesäuren und Fluoranderivate S. 202. — Herstellung von Farbstoffen auf der Faser mittelst alkylierter Diaminobenzhydrole und Diphenylamin-derivate usw. S. 205. — Farbstoffe aus α -Naphthol(Naphthylamin)-3-sulfosäuren und Formaldehyd 209.	
Anthrazenfarbstoffe	211
Einleitung S. 211. — Ausgangsprodukte für Anthrachinonfarbstoffe: Reinigung von Rohanthrazen S. 227. — α -Sulfoanthrachinonderivate S. 230. — Oxyanthrachinonderivate (Alizarin, Erythrooxyanthrachinon, Chinizarin, Anthrarufin, Chrysazin, 1·2·5- und 1·4·8-Trioxyanthra-chinone und Alkyl- und Arylaether bezw. Sulfosäuren) S. 238. — Chlor- und Bromderivate von Oxy- und Aminoanthrachinonen S. 272. — Aminoanthrachinone und deren Alkyl- und Aryl-derivate S. 283. — Nitroaminoanthrachinone S. 293. — Hydrazin- und Pyrazolderivate der Anthrachinonreihe S. 301. — Kondensation von Anthronen mit Aldehyden S. 306. — β -Anthra-chinonaldehyde S. 307. — Anthrachinonchinoline S. 308. — Farbstoffe der Anthrachinon-reihe: Amino- und Aryl(Alkyl)aminooxyanthrachinonsulfosäuren (Alizarinsaphirol etc.) S. 310. — Farbstoffe aus Dinitroanthrarufindisulfosäure und Schwefelwasserstoff (Alizarinemeraldol) S. 331. — Alizarinblauchinon und Kondensation von Alizarinblau mit Formaldehyd S. 337. — Indanthrenfarbstoffe S. 340. — Dianthrachinonylderivate, Di- und Trianthrachinonimide S. 355. — Benzanthronderivate S. 369. — Naphthazarin- und Naphthazenchinonderivate S. 376.	
Indigo	381
Einleitung S. 381. — Darstellung von Phenylglycin, Phenylglycin-o-karbonsäure und deren Derivaten S. 387. — Kondensation derselben zu Indoxyl(derivaten) und Indigo S. 404. — Dar-stellung von Indigo aus o-Nitrophenylmilchsäureketon S. 423. — aus Indigosulfosäuren S. 425. — aus α -Isatinanilid S. 425. — Isatin aus o-Nitromandelsäure S. 427. — Halogen (Brom- und Chlor-)derivate des Indigblaus S. 428. — Grüner Küpenfarbstoff aus Dianthranilsäure S. 437. — Beizenfärbender Indigofarbstoff aus Indoxyl und Oxyhydrochinon S. 438. — Indigodisulfosäure (Indigokarmin) S. 440. — Reinigung von synthetischem und natürlichem Indigo S. 441. — Her-stellung feinverteilten Indigos (Pasten) S. 442. — Indigweißpräparate S. 448. — Farbe- und Druckverfahren für Indigo S. 456.	
Thionaphthenfarbstoffe	469
Einleitung S. 469. — Thiosalizylsäure, Phenylthioglykolsäure, Phenylthioglykol-o-karbonsäure S. 474. — Überführung in Oxythionaphthenderivate und Thioindigo S. 477. — Kondensation von Oxythionaphthenderivaten mit Isatin, Isatinanilid usw. S. 484.	

	Seite
Chinonimid-, Akridin- und Chinolinfarbstoffe	489
Einleitung S. 489. — Indophenole S. 493. — Gallocyaninfarbstoffe S. 500. — Safraninone der Fettreihe S. 514. — Naphthazinderivate S. 517. — Oxyphenylrosinduline S. 519. — Isorosinduline S. 523. — Akridinfarbstoffe aus Formyl-m-diaminen S. 528. — Chinophthalon S. 529. — Farbstoffe aus Chinolin- α -karbonsäuren S. 530. — Sensibilisierende Farbstoffe der Cyaninreihe S. 531.	
Azofarbstoffe	541
Einleitung S. 541. — Basische Azofarbstoffe S. 553. — Sauer färbende Azofarbstoffe für Wolle S. 554. — Nachchromierbare Azofarbstoffe aus Aminosalizylsäure S. 572, — aus o-Aminophenolsulfosäuren S. 573 (Disazoderivate S. 629), — aus o-Aminonaphtholen resp. deren Sulfosäuren S. 640. — Baumwollpolyazofarbstoffe aus p-Diaminen S. 683, — aus 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und deren Derivaten S. 689. — Darstellung von Azofarbstoffen, die zur Herstellung von Farblacken geeignet sind S. 700. — Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser S. 736.	
Schwefelfarbstoffe.	739
Einleitung S. 739. — Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe S. 748, — blauer bis blaugrüner S. 752, — grüner S. 767, — rötlicher S. 773. — Darstellung rotvioletter bis violetter aus Safranin- und Azinfarbstoffen S. 775, — aus Oxyphenylrosindulinen S. 797. — Darstellung roter Schwefelfarbstoffe der Azoreihe S. 798. — Gelbe und braune Schwefelfarbstoffe S. 800. — Färbe- und Druckverfahren S. 824.	
Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung. Färbe- und Druckverfahren	835
Einleitung S. 835. — Farbstoffe aus Petroleum S. 838. — Fettlösliche Farbstoffe S. 838. — Hämatoxylinpräparate S. 842. — Färbeverfahren für Blauholz S. 845, — für Dinitrosoresorzin und Diamantschwarz S. 849. — Erhöhung der Lichtechtheit von Baumwollfärbungen mit Kupfersalzen S. 850. — Erhöhung der Waschechtheit von Baumwollfärbung mit Magnesiumsalzen S. 851. — Färben von Haaren und Leder mit Diphenylamin- und Phenylendiaminderivaten usw. S. 852. — Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittelst p-Aminodiphenylamin S. 855. — 1·5-Dioxynaphthalin S. 858. — p-Phenylendiamin (Parabraun) S. 859. — Herstellung von Anilinschwarz auf animalischen Fasern S. 862. — Verwendung von Hydrosulfit-Formaldehydpräparaten im Kattundruck resp. Erhöhung ihrer Reduktionswirkung durch Zusätze von Katalysatoren S. 869.	
Pharmazeutische Produkte	888
Einleitung S. 888. — Antiseptika: Erzeugung von gasförmigem Formaldehyd (Autanverfahren) S. 907. — Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Schwefelalkalien S. 909, — mit Säureamiden S. 909, — mit Menthol S. 913, — mit Holzteer S. 914, — mit Stärke und Cellulose S. 917, — mit Milchzucker S. 919, — mit Hippursäure S. 921. — Hexamethylen-tetraminpräparate S. 921. — Teerpräparate S. 924. — Guajakol- (Menthol-, Santatol-, Capaiva)präparate S. 931. — Salizylsäurederivate S. 947. — Jodhaltige Verbindungen: Jodoanisol (Isoform) S. 960. — Jodfettsäuren, Jodbehensäure (Sajodin) S. 962. — Jodcantharidinsäure S. 972. — Antipyretika: p-Phenetidinderivate S. 974. — Phenylpyrazolderivate S. 976. — Bornylendiamin S. 983. — m-Tolylsemikarbazid (Maretin) S. 983. — Anästhetika: Amino- und Aminoxybenzoesäureester S. 989. — Aminobenzoe (-salizylsäure-, zimmtsäure-) alkaminester (Novocain) S. 993. — Benzoesäurealkalminester (Benzoylalkylaminoalkohole, Stovain) S. 1012. — Darstellung von Alkylamino- und Diaminoalkoholen S. 1029. — Hypnotika: Darstellung von CC-Diäthylbarbitursäure (Veronal) und der dazu gehörigen Ausgangsprodukte (Imino- Thio-barbitursäuren usw.) S. 1061. — Bromdiäthylacetamid (Neuronal) S. 1120. — Chloral- und Chloroformpräparate S. 1126. — Purinderivate: Xanthinbasen (Kaffein-, Theobromin- usw. präparate, Aminotheobromin, Guanin usw.) S. 1129. — Alkaloide: Morphinderivate S. 1151. — Narkotin- und Narceinderivate S. 1161. — Cotarninsalze S. 1168. — Thebain, Berberin-, Clavin-, Eserin-, Chininderivate S. 1171. — Synthesen von Adrenalin S. 1181. — Tanninpräparate S. 1190. — Oxychinolinsulfosäure S. 1198. — Jodoxychinolinsulfosäure S. 1201. — Schwefelhaltige (Mineralöl) Präparate S. 1202. — Wismutpräparate: Wismutsalze der Salizylsäure, Gerbsäure, Cholsäure, kolloidales Wismutoxyd S. 1208. — Valeriansäurederivate S. 1215. — Lecithin, Cholin S. 1218. — Harzsäuren S. 1224. — Gallensäurepräparate S. 1226. — p-Aminophenylarsinsäure S. 1227. — Quecksilbercholat S. 1231. — Bernsteinsäuresuperoxyd S. 1232. — Phytin S. 1233. — Aminoguanidin S. 1236. — Fluordiphenyl S. 1237. — Chinazolin(derivate) S. 1238. — Endiminotriazole S. 1240. — Aminoxybenzylamin S. 1241. — Organische Silberverbindungen S. 1243.	

	Seite
Riechstoffe	1246
Einleitung S. 1246. — Darstellung fetter und aromatischer Alkoxyglykole und Überführung derselben in Aldehyde S. 1252. — Darstellung fetter und aromatischer disubstituierter Glycidsäuren und Überführung derselben in Aldehyde S. 1257. — Darstellung ein- und mehrwertiger Alkohole und deren Äther S. 1260. — Cumarinderivate S. 1267. — Anethol- und Isosafroloxyd S. 1273. — Isoeugenol S. 1275. — Protokatechualdehyd S. 1276. — Vanillin S. 1280. — Jonon (Pseudojonon) usw. S. 1282. — Nerol S. 1300. — Butylxylole S. 1304. — Darstellung von Kampfer aus Pinen (Pinenhydrochlorid, Camphen (Iso) Borneol (estern) S. 1305. — Kampfersäure (santal) ester S. 1341. — Harz- und schellackartige Kondensationsprodukte aus Phenol (alkoholen) und Formaldehyd 1343.	
Nachtrag	1348
Zahlenregister der deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente	1386
Alphabetisches Verzeichnis der Patentinhaber	1420
Sachregister	1427

Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie.

Sieht man von der so überaus wichtigen Verarbeitung von Calciumcarbid auf *Aliphatische Verbindungen* Kalkstickstoff ab, durch welche auch das Dicyandiamid zu einem technisch zugänglichen Körper geworden ist, so haben die eifrig fortgesetzten Versuche, Acetylen und Calciumcarbid chemisch zu verwerten, vorläufig noch keine sehr brauchbaren Resultate geliefert. Die Addition von Chlor zu Acetylen bei Gegenwart von Antimonchlorid konnte zu einem technischen Verfahren ausgearbeitet werden (D. R. P. 154657, B. VII S. 769), und das Konsortium für elektrochemische Industrie bringt das Acetylentetrachlorid $C_2H_2Cl_4$ (ferner Acetylenpenta- und -hexachlorid und neuerdings das wegen seiner Unempfindlichkeit gegen Wasser und seines niedrigen Siedepunktes sehr brauchbare Acetylendichlorid) schon seit einiger Zeit als Ersatzmittel für CCl_4 und $CHCl_3$ für Lösungszwecke zu einem sehr billigen Preise in den Handel. Neuere Vorschläge zur Gewinnung von $C_2H_2Cl_4$ und C_2Cl_6 (bei Gegenwart von Chlorschwefel und Eisen) sind in D. R. P. 174068 und Pat.anm. T. 10642 beschrieben. Durch Einwirkung wässriger Alkalien konnte aus $C_2H_2Cl_4$ in glatter Reaktion Trichloräthylen ($CCl_2 = CHCl$) erhalten werden (D. R. P. 171900), für welches aber eine weitergehende chemische Verwendung gleichfalls noch aussteht. (Durch Einwirkung von Anilin läßt sich nach Pat.anm. C. 13578 daraus die Verbindung $C_6H_4.NH.CH = C(NHC_6H_5)_2$ gewinnen).

Von weiteren Vorschlägen auf diesem Gebiet wären hier zu nennen die Verwendung von Calciumcarbid als wasserentziehendes Mittel für die Darstellung von Natriumalkoholat aus alkoholischen Ätznatronlösungen D. R. P. 164297 sowie für die Überführung von Phenylglycin in Indoxyl (D. R. P. 166214 siehe „Indigo“). Indirekt gehören in das Verwendungsgebiet des Acetylens resp. Calciumcarbids auch die Versuche, Dicyandiamid für pharmazeutische Synthesen zu fruktifizieren oder Dinatriumdicyandiamid als Kondensationsmittel bei Indigosynthesen zu verwerten (Pat.anm. B. 41708).

Im Hinblick auf die große Wichtigkeit der Kontaktreaktionen für die anorganische chemische Industrie verdienen die Versuche, die auf organischem Gebiet vorliegen, besondere Beachtung, auch wenn sie bisher noch wenig Brauchbares ergeben haben. Auf die schönen Arbeiten von P. Sabatier und Senderens, welche aromatische Nitroverbindung, Kohlenwasserstoffe usw. durch Überleiten über erhitzte fein verteilte Metalle (Cu, Ni) bei Gegenwart von Wasserstoff reduzieren konnten (leider ohne technischen Erfolg), wurde schon früher hingewiesen (B. VII S. 55 D. R. P. 139457). Eine analoge Kontaktoxydation liegt in dem älteren Verfahren der Formaldehyddarstellung aus Methylalkohol vor. J. Walter hat derartige Oxydationswirkungen von feinverteilten Kontaktsubstanzen und Luft näher studiert und im D. R. P. 168291 die Oxydationsprodukte verschiedener anderer organischer Verbindungen festgestellt.

Die Überführung von Holzgeist in Formaldehyd bei Gegenwart von Manganisalzen auf elektrolytischem Wege beschrieb W. Lang (D. R. P. 166357).

Bei der Darstellung von Aceton aus essigsaurem Kalk scheint die Bildung der sog. Acetonöle zum großen Teil auf die kondensierende Wirkung zurückführbar zu sein, die selbst kleine Mengen bei der Destillationstemperatur gebildeten Ätzkalks auf das Aceton ausüben. Nach dem Verfahren des D. R. P. 170532 läßt sich die Acetonausbeute wesentlich erhöhen, wenn man die Bildung von CaO durch Ausführung der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre verhindert.

Es schien zweckmäßig, im Anschluß an die aliphatischen Aldehyde und Ketone an dieser Stelle eine Anzahl von Patenten wiederzugeben, auch wenn die in ihnen beschriebenen Verbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden und Ketonen diese letzteren nicht als technisch wirksamen Bestandteil enthalten.

Die von Schützenberger entdeckten, von Bernthsen in ihrer Zusammensetzung sichergestellten Salze der hydroschwefligen Säure $H_2S_2O_4$ waren anfänglich nur in Lösung technisch zugänglich, bewährten sich aber auch in dieser Form sehr bald als Reduktionsmittel für die Herstellung der Hydrosulfitküpen in der Indigofärberei. Ihre technische Darstellung in fester Form als Zink-, Calcium-, Natrium-Salze ermöglichte ein sehr viel weiteres Verwendungsgebiet im Kattundruck, und Produkte dieser Zusammensetzung fanden bald die weitgehendste Verwendung.

Unangenehm bemerkbar machte sich bei diesen Produkten nur ihre große Luftempfindlichkeit resp. Oxydationsneigung, der man durch Darstellung unlöslicher (Zinkdoppel-) Salze nur unvollkommen begegnen konnte. Es war ein technisch außerordentlich wichtiger Fortschritt, als man von verschiedener Seite fast gleichzeitig die Beobachtung machte, daß die Salze der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden (und Ketonen), namentlich mit Formaldehyd, analog den Bisulfiten Verbindungen eingehen, die völlig luftbeständig sind, zunächst keine Reduktionswirkung ausüben, aber bei etwas höherer Temperatur von Alkalien leicht gespalten werden. — Dieses Verhalten ermöglichte, die reduzierenden Eigenschaften der Hydrosulfite erst beim Dämpfen auf der Faser in Wirkung treten zu lassen und bereicherte die Technik des Baumwolldrucks mit einem in fast jeder Hinsicht idealen Ätzmittel, dessen Einführung eine große Zahl neuer Effekte ermöglichte.

Die sehr einfache Darstellung dieser Hydrosulfitaldehyd- resp. Ketonpräparate ist im D. R. P. 165280, 162875, 165808 ff. beschrieben. In den Handel kommt ausschließlich die Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + 2H_2O$. Bald nach ihrer Entdeckung konnten Baumann, Thesmar und Frossard feststellen, daß durch Behandeln mit Lösungsmitteln eine Zerlegung vorgenommen werden kann in Bisulfit-Formaldehyd $NaHSO_3 \cdot CH_2O$, dem keine Reduktionswirkungen zukommt, und die Verbindung $NaHSO_2 \cdot CH_2O$, die die doppelte Reduktionskraft besitzt. Diese letztere, die als Formaldehydverbindung der nicht isolierten Sulfoxylsäure H_2SO_2 resp. deren Natriumsalz $NaHSO_2$ aufgefaßt wird, läßt sich auch gewinnen, wenn man Formaldehyd-Hydrosulfit mit der entsprechenden Menge Zinkstaub weiter reduziert, oder wenn man auf gleiche Moleküle Natriumhydrosulfit und Natronlauge 1. Mol. Formaldehyd reagieren läßt, wobei sich neutrales Natriumsulfit bildet



Diese Darstellungsmethoden sind im D. R. P. 165807, 168729 ff. wiedergegeben, die einschlägige Literatur in den Anmerkungen dazu.

Formaldehydsulfoxylsaurer Natrium wird von verschiedenen Fabriken, so von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning als Hydrosulfit NF konzentriert, von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik als Rongalit C, von L. Cassella & Co. als Hyraldit A. konzentriert usw., in den Handel gebracht und im Kattundruck namentlich in denjenigen Fällen bevorzugt, wo die reduzierende Druckmischung eine größere Menge Reduktionsmittel enthalten muß, als man ihr mittelst Hydrosulfitformaldehyd bequem einverleiben kann.

Außerdem sind noch eine ganze Anzahl von Spezialmarken vorhanden, die z. T. für bestimmte Ätzzwecke (Naphthylaminbordeaux) bestimmt sind und Zusätze von Indulinscharlach und anderen Farbstoffen enthalten (vgl. darüber den Abschnitt über Färbeverfahren). Dagegen scheinen die in Pat.anm. B. 37498 beschriebenen stickstoffhaltigen Formaldehydsulfoxylderivate sowie die Ketonverbindungen des D. R. P. 162875 trotz ihrer sehr energischen Reduktionswirkungen nicht auf dem Markt zu sein.

Von Säuren der Fettreihe wird Ameisensäure bereits seit einigen Jahren nach dem etwas modifizierten Merzschens Verfahren (D. R. P. 86419, B. IV S. 20) fabrikmäßig dargestellt, kommt als 80%ige Säure zu einem sehr niedrigen Preise in den Handel und findet namentlich in der Färberei zunehmende Verwendung. Eine andere technisch sehr bequeme Abänderung des Merzschens Verfahrens, die in den Patentanmeldungen K. 25441, 26971 von R. Köpp & Co. beschrieben ist, besteht in der Einwirkung von Kohlenoxyd auf wässrige Natronlauge bei höherer Temperatur unter Druck. Für die bekannte technisch ausführbare Umwandlung von Formiaten in Oxalate durch Erhitzen liegen gleichfalls einige neue Vorschläge vor (D. R. P. 161512). Die Darstellung wasserfreier Ameisensäure aus Formiaten ist im D. R. P. 169730 geschildert.

Eine Reihe von Patenten des Vereins für chemische Industrie (161882, 163103 ff.) enthalten für Gewinnung von Essigsäureanhydrid nach dem bekannten Verfahren aus Acetaten und Sulfurylchlorid chemisch nur unerhebliche Modifikationen. Neu ist hier die Beobachtung von R. Sommer D. R. P. 171146, wonach sich Essigsäureanhydrid glatt bildet durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf trockene Acetate bei höherer Temperatur.

Auch für die Darstellung von Acetylchlorid, Chloressigsäure und Sulfoessigsäure liegen einige wenig erhebliche Abänderungsvorschläge bekannter Verfahren vor. Vergl. Pat.anm. L. 18860, St. 8894, D. R. P. 157816.

Durch die Angaben des D. R. P. 163842 (Kinzlberger & Co.) ist auch die reaktionsfähige Glyoxalsäure technisch zugänglich geworden. Man erhält sie in guter Ausbeute (allerdings nur in verd. 6% Lösung) bei der elektrolitischen Reduktion von Oxalsäure; bei weiterer Reduktion läßt sich nach Pat.anm. D. 14175 Glykolsäure gewinnen. Eine technische Verwendung beider Säuren steht vorläufig noch aus.

Dagegen hat sich die durch Zuckergärung erhältliche Milchsäure namentlich in der Färberei ein gesichertes Absatzgebiet erobern können, wo sie sowohl als Reduktionszusatz beim Chromieren von Wolle, wie in Form von Antimondoppelsalzen beim Tannieren von Baumwolle verwendet wird. Die vorliegenden Patente enthalten keine Neuerungen von erheblicher Wichtigkeit.

Die technisch aus Chloressigsäure leicht erhältliche Thioglykolsäure (Pat.anm. K. 29849, 30582) dient der Gewinnung von Thioindigo.

Umwälzende Entdeckungen sind auf dem Gebiet der aromatischen Ausgangsprodukte gegenwärtig mit wenig Wahrscheinlichkeit zu erwarten und für die vorliegenden Patente in der Tat auch nicht zu verzeichnen. Der Charakter derselben ist mehr durch Ausarbeitung von schärferen Trennungsmethoden, durch Darstellung neuer isomerer Substitutionsprodukte, die nur für ganz spezielle Farbstoffe Interesse besitzen, bedingt, als durch Auffindung neuer allgemeiner anwendbarer Reaktionen, und für die Mehrzahl dieser Patente genüge deshalb hier eine kurze Registrierung ihres Inhalts.

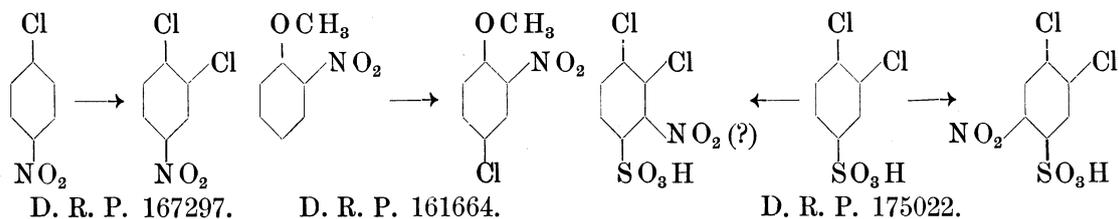
Für die Darstellung von aromatischen Sulfinsäuren, die bisher — nicht zu technischen Zwecken — durch Reduktion von Sulfochloriden oder aus Diazoverbindungen gewonnen wurden, läßt sich nach D. R. P. 171789 die Friedel-Craftssche Reaktion benutzen: bei Einwirkung von SO_2 auf Benzol + Aluminiumchlorid in der Kälte entsteht Benzolsulfinsäure.

Aus technisch reinem o-Nitrotoluol läßt sich nach D. R. P. 158219 chemisch reines erhalten durch Ausfrierenlassen bei -5 bis 10° .

*Aromatische
Verbindungen.*

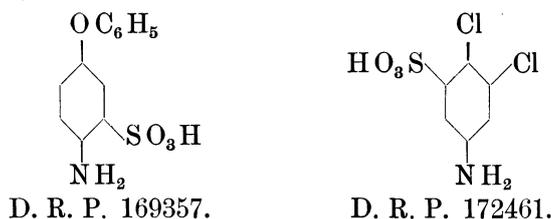
Für sein Verfahren der Darstellung von Benzylchlorid aus Toluol und SO_2Cl_2 (D. R. P. 146796, B. VII S. 46) beschreibt A. Wohl im D. R. P. 160102, 162394 einige Modifikationen.

Die Darstellung und Konstitution einiger neuer reaktionsfähiger Chlornitroderivate geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor.



Ein neu vorgeschlagenes Reduktionsmittel für Nitro- und Azogruppen — Ameisensäure + schweflige Säure (Bisulfit), D. R. P. 175582 — ist weniger für präparative Zwecke, als vielmehr zur Verwendung auf der Faser als Reduktionssätze im Kattundruck usw. gedacht.

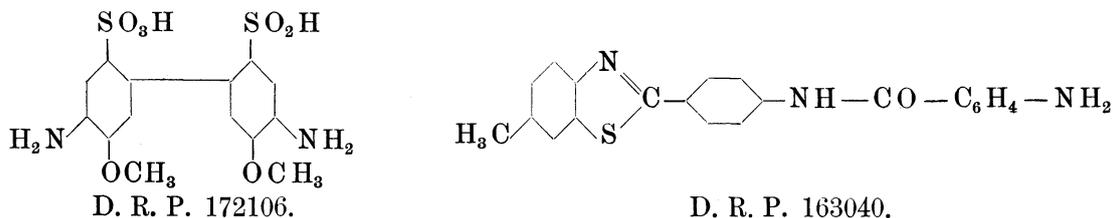
Folgende neue Aminoderivate wurden als Ausgangsmaterial für die Azofarbenfabrikation beschrieben:



Für eine Anzahl von Alkyl-, Acyl- und Amidinderivate der Tri- und Tetrachloraniline, die in den Pat.anm. der Badischen Anilin- & Sodafabrik B 40650, 40546, 40547 beschrieben werden, ist eine Verwendung als Kampferersatz in der Zelluloidindustrie beabsichtigt.

Trotz der intensiven Bearbeitung der elektrolytischen Reduktionsmethoden aromatischer Nitroverbindungen lassen die erhaltenen Resultate technisch noch immer zu wünschen übrig, wie schon aus den verschiedenen neu vorgeschlagenen Modifikationen hervorgeht (vergl. Pat.anm. D. 13441, D. R. P. 172654, 168273, 172569). In der Tat hat keine der elektrolytischen Methoden die älteren chemischen Verfahren ersetzen können, außer für die Gewinnung von Benzidin und Tolidin — wo wegen der notwendigen Verwendung des teuren Zinkstaubs eine Konkurrenz von vornherein am aussichtsreichsten schien.

Dianisidin- resp. Diphenetidinsulfosäuren, die durch Sulfieren der betr. Basen erhalten werden können, sind in D. R. P. 172106, 174497 beschrieben. Sie besitzen die nachstehende Konstitution:



Die in D. R. P. 163040 beschriebenen Aminobenzoylthiazolderivate sollen zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen dienen, die auf der Faser ohne Nuancenveränderung diazotiert und entwickelt werden können (vergl. Naphthalinderivate).

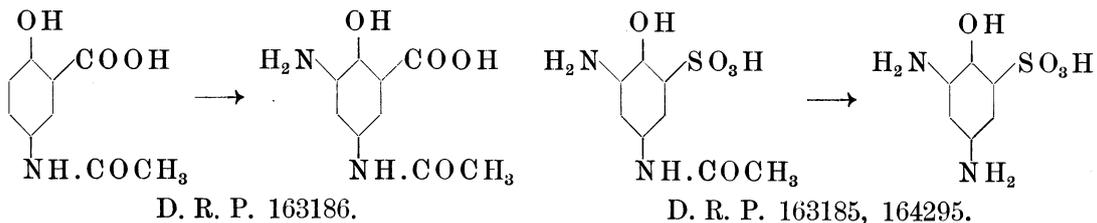
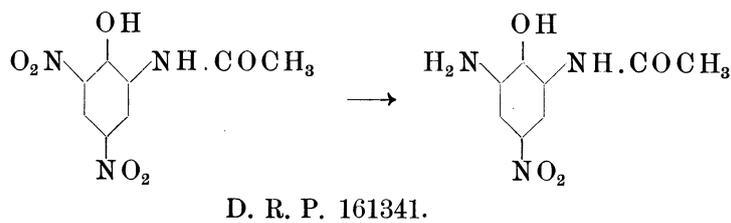
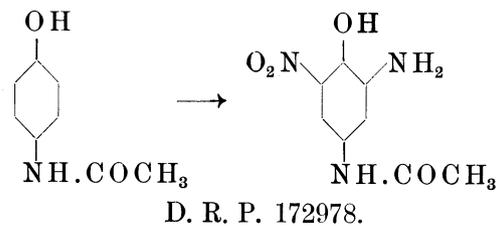
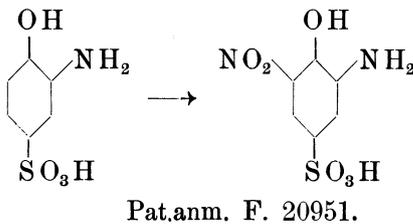
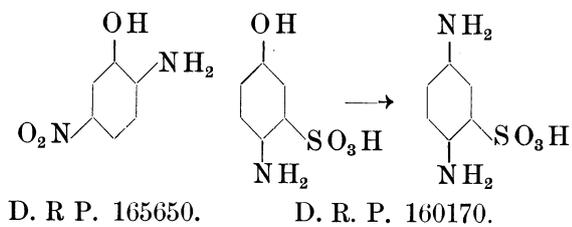
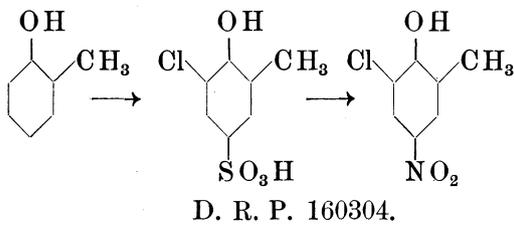
Über gefärbte Kondensationsprodukte von Nitranilinen usw. mit Formaldehyd vergl. D. R. P. 158543.

Die durch Nitrosieren von Acetyl-p-aminodiphenylamin nach D. R. P. 176046 erhaltliche p-Nitrosoverbindung ist für die Darstellung von Chinonimidfarbstoffen von Interesse.

Die Darstellung von Phenolen aus Aminen durch Verkochen der betr. Diazoverbindungen erfolgt namentlich bei o-substituierten Aminen (o-Anisidin, o-Aminophenol) durchaus nicht immer sehr glatt. Eine vorteilhafte Modifikation dieses Verfahrens besteht nach D. R. P. 167211 in dem Verkochen bei Gegenwart von Kupfersulfat und ist namentlich für die Darstellung von Guajakol (Brenzkatechinmonomethyläther) von technischem Interesse.

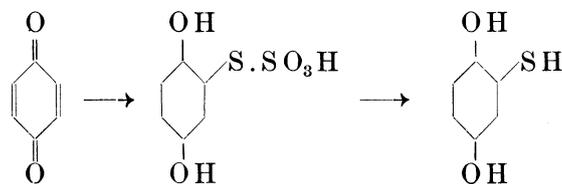
Pyrogallol 1. 3-dimethyl läßt sich aus Gallussäuretrimethyläther durch Erhitzen mit Alkalien auf 200 ° gewinnen, D. R. P. 162658.

Von substituierten Phenolen haben namentlich eine Reihe von p- und o-Amino- resp. Diaminophenolen und deren Sulfosäuren seit einigen Jahren Bedeutung für die Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe gewonnen. Folgende sind in den vorliegenden Patenten als neu dargestellt zu verzeichnen:



Die Tetrazoverbindung einer Diaminophenolsulfosäure entsteht nach D. R. P. 158532 beim Tetrazotieren von m-Diaminobenzoldisulfosäure, wobei in schon öfter konstatiertes Reaktion durch den lockernden Einfluß einer o-Diazoniumgruppe eine Sulfo-Gruppe durch OH ersetzt wird.

Endlich sei an dieser Stelle auf ein Verfahren zur Darstellung von (Dioxy) substituiereten Thiophenolen hingewiesen, die für die Synthese von Schwefelfarbstoffen von Interesse sind. Ebenso wie die chinonimidartigen Oxydationsprodukte von p-Diaminen und Aminophenolen addieren auch Chinone und Chlorchinone Verbindungen vom Typus HS—R (Rhodanwasserstoff, Thioschwefelsäure usw.) unter Bildung von Thioderivaten des Hydrochinons, die sich dann weiter in p-Dioxyphenylmerkaptane überführen lassen.



D. R. P. 175070.

Die verlockende Aufgabe, im Toluol und substituierten Toluolen die Methylgruppe in einer Operation zur Aldehydgruppe zu oxydieren, ist auch in den vorliegenden Patenten wiederholt behandelt, aber ihrer technischen Lösung kaum näher gebracht worden. Als Oxydationsmittel werden vorgeschlagen Cerdioxyd (D. R. P. 174238) und Mangan-superoxydsulfat (D. R. P. 175295), beide in Gegenwart mäßig verdünnter Schwefelsäure wie bei dem älteren Braunstein-Schwefelsäure-Verfahren. Letzteres wurde in Pat.anm. B. 26363 auf die Gewinnung von p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd aus p-Chlor-o-nitrotoluol und in D. R. P. 162322 auf die Gewinnung von Oxybenzaldehyden aus Kresolen ausgedehnt, in denen die Hydroxylgruppe zuvor durch Überführung in Benzolsulfoester usw. mittelst Benzolsulfochlorid unempfindlicher gemacht wird. Leider lassen die Ausbeuten sehr viel zu wünschen übrig und eine technische billige Darstellungsmethode für Salicylaldehyd bleibt noch immer ein ungelöstes Problem.

Im Hinblick auf die leichte Umwandlung aromatischer Alkohole in Aldehyde ist es von Interesse, daß sich nach den Beobachtungen von C. Mettler (D. R. P. 166181, Pat.anm. M. 26428) Karbonsäureester auf elektrolytischem Wege in häufig sehr guter Ausbeute zu Alkoholen reduzieren lassen. Die Darstellung von 5-Nitrobenzaldehyd-2-sulfosäure, die für die Synthese alkalischer o-Sulfo-Triphenylmethanfarbstoffe Verwendung finden soll, läßt sich durch die im D. R. P. 165613 angegebene Modifikation bei der Einwirkung von Sulfiten auf 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd wesentlich verbessern.

Die Bildung von Aldehyden der aliphatischen oder aromatischen Reihe nach der Grignardschen Reaktion aus Brommagnesiumarylen(alkylen) und Ameisensäureester ist im D. R. P. 157573 beschrieben.

Sehr viel einfacher als zur Aldehydgruppe lassen sich aliphatische Seitenketten bekanntlich zur Karboxylgruppe oxydieren und selbst bei Phenolderivaten gelingt es durch Anwendung starker Alkalien den Phenolkern zu schützen und die Oxydation auf die Seitenkette zu beschränken. Versuche, nach dieser Methode beispielweise das billige o-Kresol in Salicylsäure überzuführen, sind im D. R. P. 170230 beschrieben. Trotz glatten Verlaufs der Oxydation vermag das Verfahren mit dem alten Salicylsäureprozeß jedoch nicht zu konkurrieren.

Die schon aus früheren Patenten bekannte Austauschbarkeit des Halogens in o-Chlor(Brom)benzoesäure wird im D. R. P. 158998, Pat.anm. A. 11572 zur Darstellung von Phenyläther-o-karbonsäuren (z. B. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$) resp. Arylanthranilsäuren ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$) benutzt.

Letztere können nach D. R. P. 173523 auch aus Anthranilsäure und Bromarylen bei Gegenwart von Kupfer gewonnen werden. Über Chlor(Brom)phthalimid ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{NBr}$) vergl. D. R. P. 161340.

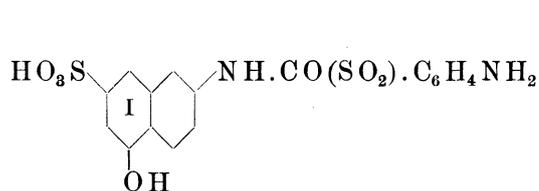
Unter den schon seit längerer Zeit bekannten Aminonaphtholsulfosäuren hat, wie schon früher hervorgehoben werden konnte (B. V. S. 7), die 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure besonderes Interesse für die Azofarbenindustrie gewonnen, weil die aus ihren N-Acylderivaten dargestellten Azofarbstoffe die Fähigkeit besitzen, Baumwolle direkt zu färben und als Naphthol-o-azofarbstoffe säureecht sind. Hierher gehören die verschiedenen Benzoechtfarben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., die sich von dem Harnstoffderivat der 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure ableiten (B. V. S. 956).

In etwas abweichender Weise wurde die Säure für ähnliche Zwecke von der Gesellschaft für chemische Industrie fruktifiziert durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid erhält man aus ihr ein N-Nitrobenzoylderivat, das durch Reduktion in eine Aminobenzoylverbindung (I) übergeht, die mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung kombiniert baumwollfärbende Azofarbstoffe liefert. Infolge der Anwesenheit einer freien Aminogruppe lassen sich diese Farbstoffe auf der Faser durch Diazotieren und Kombinieren in wesentlich echtere überführen und zeigen hierbei den neuen, technisch wertvollen Effekt, daß ihre Nuance bei dieser Operation infolge der detachierten Stellung der Aminogruppe kaum geändert wird. Das gleiche gilt von den Derivaten, die durch Einwirkung von Nitrobenzolsulfochlorid usw. erhalten werden.

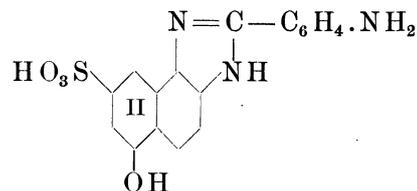
Die günstige Aufnahme, welche diese als Rosanthrene auf den Markt kommenden Farbstoffe erfuhren, regte zu Versuchen an, das Problem der nuancenlosen detachierten Aminogruppe in noch anderer Weise zu behandeln. Durch Reduktion ihrer sauer kombinierten Azofarbstoffe läßt sich die 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure in die 1.2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure überführen, die als o-Diamin leicht sowohl mit 1 wie mit 2 Mol. eines Aldehyds reagiert. Bei Verwendung von Nitrobenzaldehyd und nachheriger Reduktion resultieren dann kombinierbare 5-Naphtholderivate von der Formel II und III, die auch den entsprechenden Derivaten der 1.2-Diaminonaphthalin-5.7-sulfosäure durch Ersatz der Sulfo-Gruppe 5 mittelst der Natronschmelze durch OH erhalten werden können (D. R. P. 167139).

Nach bekannter Reaktion reagieren Aldehyde auf o-Aminoazoverbindungen unter Bildung von Triazinderivaten. Durch Einwirkung von Nitro(Amino)benzaldehyden auf die sauer kombinierten Azofarbstoffe der 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure gelangt man daher zu Naphthotriazinderivaten der Formel IV (Pat.anm. C. 12534).

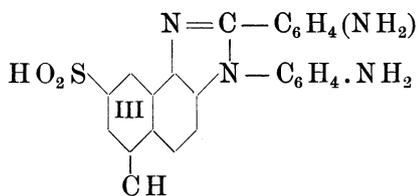
Zu im Aufbau ähnlichen Komplexen führt dann ferner folgende im D. R. P. 165126, 165127 beschriebene Reaktion: 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure wird mit Nitrobenzaldehyd zu einer Benzylidenverbindung vereinigt. Durch Kochen mit Schwefelnatrium und Schwefel findet gleichzeitig Reduktion und Schwefelung statt, und es bildet sich ein Thiazolderivat von der Formel V.



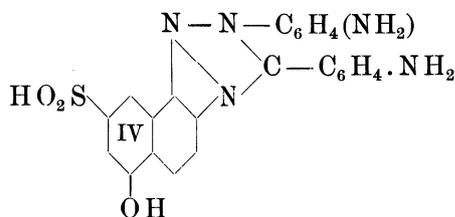
D. R. P. 170045.



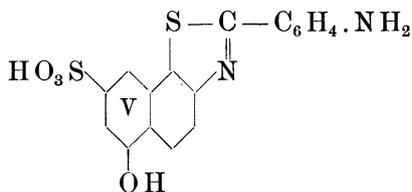
D. R. P. 167139.



D. R. P. 172981, 175023.



D. R. P. 180031.



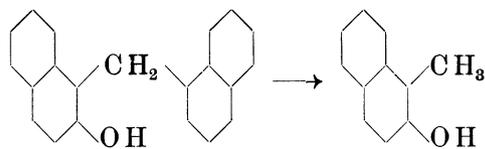
D. R. P. 165126, 165127.

Hinsichtlich der Verwendbarkeit dieser Verbindungen vergl. die Notizen bei den betr. Patenten.

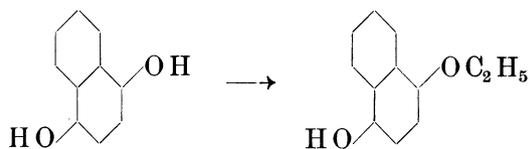
Die für die Darstellung dunkler Azofarbstoffe wichtigen acylierten Naphthylaminsulfosäuren wurden bisher durch direktes Erhitzen der betreffenden Säuren mit Anilin, p-Toluidin usw. auf höhere Temperatur erhalten. Auffallenderweise erfolgt nach D. R. P. 170630 die Phenylierung usw. bei 1.8- α -Naphthylaminsulfosäure glatt bereits mit Anilin usw. in wässriger Lösung, ein Verfahren, das sich nach Pat.anm. F. 20115 auch auf 1.8-Aminonaphtholsulfosäuren ausdehnen läßt. Phenylierte α -Naphthylaminmonosulfosäuren (1.6, 1.7, 1.8) können nach D. R. P. 158923, 159353 auch aus α -Naphthylamindisulfosäuren (1.4.6, 1.4.7, 1.4.8) durch Erhitzen mit Anilin erhalten werden, wobei die Sulfo-Gruppe 4 eliminiert wird.

Interessant aber zunächst kaum von technischem Interesse ist die Beobachtung von Fr. Sachs, daß man bei Einwirkung des jetzt leicht zugänglichen Natriumamids in Naphthalinderivaten nicht nur Sulfo-Gruppen, sondern auch Wasserstoff durch NH_2 ersetzen kann (D. R. P. 173522).

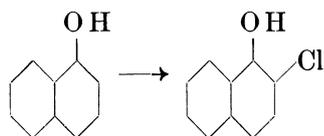
Die Entstehung und Konstitution einer Anzahl anderer neu dargestellter Naphthalinderivate ergibt sich aus nachstehenden Formeln:



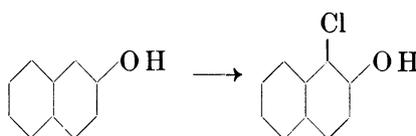
D. R. P. 161450.



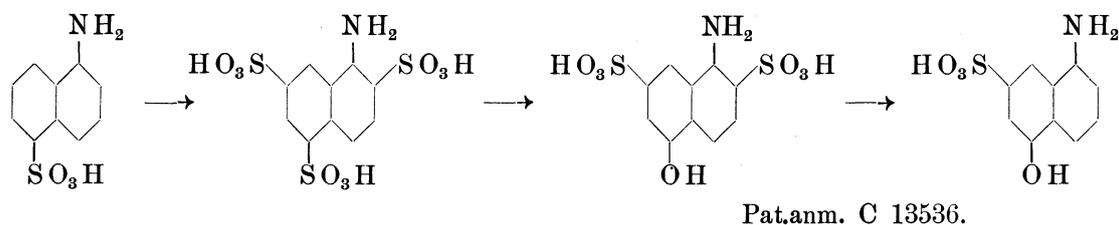
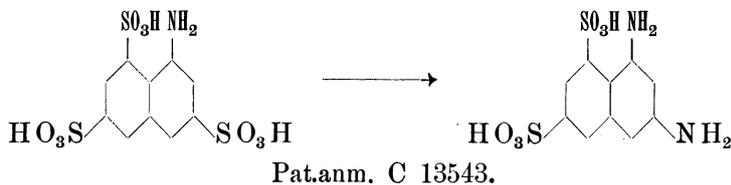
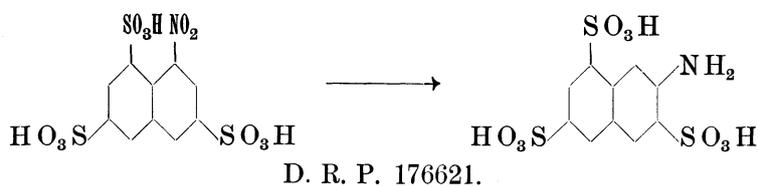
D. R. P. 173730.



D. R. P. 167458.



D. R. P. 168824.



Aliphatische Verbindungen.

- D. R. P. 162629. Ed. Randolph Taylor. Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff.
175209. Dr. Weinland und Dr. Karl Schmid. Darstellung von Jodmethyl(äthyl) aus Dimethyl(äthyl)sulfat.
174068. Salzbergwerk Neustaßfurt. Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen.
- Pat.anm. T. 10642. H. K. Tompkins. Darstellung von Acetylendi- und -tetrachlorid.
- D. R. P. 171900. Konsortium für elektrochemische Industrie. Darstellung von Trichloräthylen aus sym. Tetrachloräthan.
171935. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Methionsäurechlorid.
184229. Dr. Claessen. Darstellung von Tetranitromethan.
166360. Dr. J. Farkas. Kontinuierliche Darstellung von Methylalkohol.
- 164297.* G. Imbert und Dr. W. Kraft. Darstellung wasserfreier Alkali-alkoholate.
177174. Dr. F. Ehrlich. Gewinnung von Fuselölen bei der Zuckergärung aus Eiweiß.
180668. } Deutsche Sprengstoffaktiengesellschaft. Darstellung von
Pat.anm. 16615. } Chlorhydrin aus Glycerin.
- F. 21309. Fr. Fritsche. Darstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure.
- D. R. P. 183856. Dr. M. Goldschmidt. Darstellung von Formaldehyd (und Ameisensäureester) aus Ameisensäure.
168291. Dr. Joh. Walter. Darstellung von Aldehyden (Formaldehyd), Ketonen usw. aus Kohlenwasserstoffen mit Luft und Kontaktsubstanzen bei höherer Temperatur.
166357. Dr. W. Lang. Darstellung von Aldehyden (Formaldehyd) und Ketonen aus Alkoholen durch elektrolytische Oxydation mit Manganisalzen.

- D. R. P. 170533. Dr. J. Becker. Darstellung von Aceton aus Calciumacetat.
 175078. F. Karaseff. Darstellung von (Denaturierungs)ketonölen aus fettsauren Salzen.
 181177. H. Breda. Darstellung eines (Denaturierungs)ketonöls aus naphthensauren Salzen.
 167137. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger. Gewinnung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren beim Blasen ungesättigter Fettsäuren.

Hydrosulfit-Formaldehyd(Keton)verbindungen.

- D. R. P. 165280. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 162875. } von Verbindungen fetter (und aromatischer) Aldehyde und Ketone mit Hydrosulfiten.
 165808. }
- Pat.anm. C. 13010. } Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Hydrosulfit-
 13311. } Aldehydverbindungen.
 13572. }
 14169. }
- D. R. P. 165807. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Salzen
 168729. } und stickstoffhaltigen Verbindungen der Formaldehydsulfoxyl-
 180529. } säure.
 Pat.anm. B. 37498. }
- D. R. P. 172217. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 180832. } von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.
- D. R. P. 164755.* Dr. P. Schestakow. Darstellung von Hydrazin aus Harnstoff.
 175071. C. F. Boehringer & Söhne. Elektrolytische Darstellung von Aminen aus Oximen usw.
 157173. Dr. C. Stiepel. Gewinnung von Betain usw. aus Melasse.
- Pat.anm. R. 20886.* The Roeßler & Haßlacher Chemical Comp. Darstellung von Harnstoff.
- D. R. P. 183588. Dr. Fr. Knoop und Dr. A. Windaus. Darstellung von α -Methylimidazol aus Zucker.
 180011. G. Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie. Darstellung von Acetyltriphenyltriamin aus Trichloräthylen.
- D. R. P. 179515. Elektrochemische Werke Bitterfeld. Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und festen Ätzalkalien.
- Pat.anm. K. 25441. } R. Koepp & Co. Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und
 26917. } Alkalilösungen.
 27701. }
- D. R. P. 169730. } Dr. M. Hamel. Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus
 182691. } Formiaten.
 182776. }
- C. 13753. Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer. Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.
 D. 15216. Dr. Chr. Deichler. Darstellung von wasserlöslichem basischem Ferriformiat.
 D. R. P. 172931. Dr. L. Marckwald. Isolierung von Essigsäure aus Acetaten.

161882. }
 163103. } Verein für chemische Industrie. Darstellung von Essig-
 167304. } säureanhydrid mittelst Sulfurylchlorid.
 171787. }
 171146. Dr. Rud. Sommer. Darstellung von Essigsäureanhydrid mittelst
 Siliciumfluorid.
- Pat.anm. L. 18860. Dr. L. Lederer. Darstellung von Acetylchlorid.
 D. R. P. 157816. Hugo Blank. Darstellung von Chloressigsäure.
 Pat.anm. St. 8894. Dr. O. Stillich. Darstellung von Sulfoessigsäure.
 D. R. P. 183022. Dr. A. Naumann, Dr. L. Moeser und Dr. E. Lindenbaum.
 Darstellung von Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure.
161512. R. Koepp & Co. Darstellung von Oxalaten aus Formiaten.
 63842. Kinzlberger & Co. Darstellung von Glyoxylsäure durch elektro-
 lytische Reduktion von Oxalsäure.
- Pat.anm. D. 14175. } Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt. Darstellung
 D. 14441. } von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure.
 D. R. P. 169992. Dr. F. Blumenthal und Dr. M. Chain. Reinigung von Milch-
 säure.
171835. Chemische Fabrik Güstrow Dr. Hillringhaus & Dr.
 Heilmann. Darstellung von Milchsäureestern und chemisch
 reiner Milchsäure.
- Pat.anm. B. 41984. C. H. Boehringer Sohn. Darstellung von Verbindungen der Titan-
 säure mit Milchsäure.
- C. 13322. Chemische Werke Schuster & Wilhelmy. Darstellung
 von Antimoncalciumlaktat.
- C. 13411. Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Antimon-
 doppelaktaten.
- Sch. 23910. Chemische Fabrik Solitaria. Darstellung von Alkali-Antimon-
 laktaten.
- K. 29849. Kalle & Co. Darstellung von Thio- und Dithioglykolsäure.
 D. R. P. 177173. California Prod. Co. Darstellung von Weinstein aus calcium-
 tartrathaltigem Material.
180926. Dr. A. G. Goldsobel. Darstellung von 9.12-Diketostearinsäure.
 D. R. P. 179564. H. Breda. Verwendung von Naphthensäuren an Stelle von Fettsäuren.

Aromatische Verbindungen, Sulbinsäure-, Chlor- und Nitroderivate.

- D. R. P. 171789. Knoll & Co. Darstellung aromatischer Sulbinsäuren aus Amido-
 verbindungen.
160102. } Dr. Alfred Wohl. Chlorierung organischer Substanzen (Toluol)
 162394. } mit Sulfurylchlorid.
182217. } Dr. A. Reißert. Darstellung von Quecksilberverbindungen des
 182218. } o-Nitrotoluols.
158219. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Reinigung
 von o-Nitrotoluol.
- Pat.anm.Sch.24262. Dr. G. Schultz und F. Gehre. Nitrierung von Solventnaphtha.
 167297. } K. Oehler. Darstellung von 1.2-Dichlor-4-nitrobenzol resp. 4-Chlor-
 161664. } 4-nitroanisol durch Nitrieren von p-Chlornitrobenzol resp.
 o-Nitroanisol.
175022. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Trennung
 nitrierter 1.2-Dichlorbenzol-4-sulfosäuren.

Aromatische Amine.

- D. R. P. 175582. Dr. S. Kapff. Reduktion organischer (Nitro)verbindungen mittelst Ameisensäure und schwefliger Säure.
- Pat.anm. M. 28239.* Dr. J. Meisenheimer und Dr. E. Patzig. Einführung von Aminogruppen in Polynitroderivate mittelst Hydroxylamin.
- D. R. P. 169357. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Aminophenyläthersulfosäure.
- Pat.anm. F. 19707. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von 1-Amino-4-chlorbenzol-2-sulfosäure.
- D. R. P. 172461. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von 3.4-Bichloranilin-6-sulfosäure aus Bichloranilin.
180203. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Amidin-
180204. } resp. Acetylalkylderivaten aus Tri- und Tetrachloranilinen.
157859. }
163516. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Nitrierung
164130. } aromatischer Arylsulfamide.
166600. }
- D. R. P. 181116. Friedr. Darmstädter. Elektrolytische Darstellung von Hydrazobenzol.
172654. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Elektro-
168273.* } lytische (Oxydation und) Reduktion organischer (Nitro)-
verbindungen (zu Hydrazoverbindungen, Benzidin usw.).
- D. R. P. 172569. Dr. M. Bodenstein. Überführung von Azobenzol in Benzidin.
172106. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
174497. } von Dianisidin(phenetidin)sulfosäure.
163040. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Aminobenzoylthiazolsulfosäuren.
183843. Dieselben. Darstellung von Acetamido-m-phenylendiamin.
158543. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Kondensation von Nitroaminen mit Formaldehyd.
176046. L. Cassella & Co. Darstellung von p-Nitrosoacetaminodiphenylaminen.
181179. Dr. E. Erdmann. Darstellung von p-Aminodiphenylaminsulfosäure.
- W. 22209.* Dr. A. Weinschenk. Darstellung diazotierbarer Aminoverbindungen aus Azobenzol und α -Naphthylamin.

Phenole, Nitro- und Aminophenolderivate.

- D. R. P. 167211. Société chimique des usines du Rhône. Darstellung von Phenolen (Guajacol) aus Diazoverbindungen.
164666. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Brenzkatechinalkaliverbindungen.
162658. Basler chemische Fabrik. Darstellung von 1.3-Dialkylpyrogalloläther.
- Pat.anm. W. 21960. O. Wichardt. Darstellung von Pikrinsäure.
- D. R. P. 160304. Dr. F. Raschig. Darstellung von p-Nitro-o-chlor-o-kresol.
165650. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von 5-Nitro-2-aminophenol.

- Pat.anm. F. 20951. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure.
160170. Dieselben. Darstellung von 4-Aminophenol-5-sulfosäure.
172978. }
 161341. } L. Cassella & Co. Darstellung von Nitroaminoacetaminophenol
 163185. } und von Acetdiaminophenolsulfo- und -karbonsäure.
 163186. }
164295. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 158532. } Tetrazophenolsulfosäure und von Acetdiaminophenolsulfosäure.
175070. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Thio-derivaten des Hydrochinons aus (gechlorten) Chinonen.

Aromatische Alkohole, Aldehyde und Karbonsäuren.

- D. R. P. 166181. } Dr. C. Mettler. Darstellung aromatischer Alkohole durch elektro-
 M. 26428. } lytische Reduktion aromatischer Karbonsäureester.
- D. R. P. 174238. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Aldehyden aus (substituierten) Toluolen mittelst Cerdioxyd.
175295. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Alde-
 179589. } hyden aus (substituierten) Toluolen mittelst Mangansuperoxyd-
 sulfat.
162322. } Dieselbe. Darstellung von Oxybenzaldehydsulfosäureestern und
 Pat.anm. B. 26363. } und p-Chlor-o-nitrobenzaldehydestern durch Oxydation von
 Kresolsulfosäureestern resp. p-Chlor-o-nitrotoluol.
157573. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von aromatischen Aldehyden mittelst der Grignardschen Reaktion.
165613. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von 5-Nitrobenzaldehyd-2-sulfosäure aus Nitrochlorbenzaldehyd.
170230. Dr. P. Friedlaender und Dr. O. Löw-Beer. Darstellung von Oxybenzoësäuren durch Oxydation von Kresolen.
158998. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Phenyläther-o-karbonsäuren aus o-Chlorbenzoësäure und Phenolaten.
- D. R. P. 173523. Dr. Irma Goldberg und Dr. Fr. Ullmann. Darstellung von Arylanthranilsäuren aus Anthranilsäure und aromatischen Bromderivaten.
- Pat.anm. A. 11572. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Arylanthranilsäuren aus o-Brombenzoësäure und aromatischen Aminen.
- D. R. P. 161340. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Chlor-(Brom)phthalimid.

Naphthalinderivate.

- D. R. P. 161450. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von 1-Methyl-2-naphthol aus Dinaphtholmethan.
167458. } Kalle & Co. Darstellung von o-Chlor- α - und - β -naphthol.
 168824. }
173730. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Monoalkyl-1.4-dioxynaphthalin.

176621. Kalle & Co. Darstellung von Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure.
158923. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
159353. } von 1.8-(1.6, 1.7)Phenyl(Tolyl)naphthylaminsulfosäure.
170630. Kalle & Co. Darstellung von Phenyl(Tolyl)1.8-naphthylaminsulfosäure.
181929. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Phenyl(Tolyl)1.8-Aminonaphtholsulfosäuren.
173522. } Dr. Fr. Sachs. Darstellung von Aminonaphtholen mittelst NH_2Na .
181333. }
- Pat.anm. C. 13536. L. Cassella & Co. Darstellung von 1.5-Aminonaphthol-7-sulfosäure.
- C. 13453. Dieselben. Darstellung arylierter 1.3-Diaminonaphthalin-6.8-disulfosäuren aus α -Naphthylamin-3.6.8-trisulfosäure.
- A. 12702. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäure.
- D. R. P. 170045. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung von Aminoarylacidylaminonaphtholsulfosäuren aus (2.5-)Aminonaphthol-(7)-sulfosäuren und Nitrobenzoylchlorid usw.
167139. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
181178. } von Aminoxyderivaten des Phenyl-naphthimidazols aus 1.2-Diaminonaphthalinsulfosäuren und Nitro(amino)benzaldehyden.
172981. } L. Cassella & Co. Darstellung von Aminoxy-naphthobenzaldehydin-
175023. } sulfosäuren (Phenyl-naphthimidazolderivaten) aus 1.2-Diamino-
180031. } oxynaphthalinsulfosäuren.
165126. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
165127. } von Thiazolsulfosäuren der Naphthalinreihe.
-

No. 162629. Kl. 12i. EDWARD RANDOLPH TAYLOR IN PENN YAN
(STAAT NEW YORK, V. ST. A.).

Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff.

Zusatz zum Patente 150826 vom 10. Dezember 1901.

Vom 6. August 1902 ab.

Der vorliegende Schmelzofen stellt eine Verbesserung des elektrischen Schmelzofens zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff nach dem Patent 150826 dar. Die dort verwendeten festen Elektroden sind nach vorliegender Erfindung ersetzt durch Ströme von leitendem Material, das in eigens zu diesem Zweck ausgebildeten Kanälen aus leitendem Material in den Arbeitsraum des Ofens eingeführt wird. Diese Kanäle stehen in elektrischer Verbindung mit den Polen einer Elektrizitätsquelle. Das Material gleitet in den Kanälen beständig nach, so daß sich die Elektroden von selbst erneuern. Damit die Elektrizität von den Kanälen frei in die Elektroden übertreten kann, ohne daß ein großer Teil des Stromes an dieser Stelle in Hitze umgewandelt wird, besitzen diese Kanäle eine große Fläche für die Berührung mit den Elektroden.

In den Kanälen werden die die Elektroden bildenden Stücke leitenden Materials nach dem Boden des Arbeitsraumes des Ofens geleitet, so daß die heiße Zone des Ofens an dessen Boden liegt. Es wird infolgedessen ermöglicht, daß die Rückstände der Kohle und des Schwefels, welche sich bisher stets als Asche an dem Boden des Ofens ansammelten, geschmolzen werden, so daß die Rückstände in geschmolzenem Zustande zeitweilig aus dem Ofen ausgelassen werden können, ohne den Betrieb des Ofens unterbrechen zu müssen.

Um das unmittelbare Übertreten der Elektrizität von einem Führungskanal nach dem anderen durch den Arbeitsraum zu verhindern, sind die Kanäle an der dem Arbeitsraum zugekehrten Seite bis auf die untere Austrittsöffnung durch Schutzwände aus nicht leitendem Material überdeckt, die ihrerseits wieder dadurch geschützt werden, daß über sie hinweg leitendes oder auch nichtleitendes Material in den Arbeitsraum geführt wird.

Auf den Zeichnungen ist Fig. 1 ein senkrechter Schnitt durch einen Schmelzofen, wie er im Betriebe aussieht. Fig. 2 ist ein Schnitt durch den leeren Ofen, und zwar in einem Winkel von 45° zur Fig. 1. Fig. 3 ist ein wagerechter Schnitt nach der Linie 3-3 der Fig. 1, während Fig. 4 ein Schnitt nach der

Linie 4-4 der Fig. 2 ist. Fig. 5 zeigt einen der Kanäle für die Elektroden im Schnitt, während Fig. 6 eine schaubildliche Ansicht eines solchen Führungskanals ist.

An dem Ofenmantel d sind an diametral gegenüberliegenden Stellen Stopfbüchsenpaare e angebracht. Durch die Stopfbüchsen führen isolierte Leiter $f g$ von irgendeiner Elektrizitätsquelle in den Ofen. Der Absatz a , welchen der untere Teil des Ofens mit dem mittleren bildet, ist mit Trichtern y ausgestattet, welche durch die Kolben z geschlossen werden können und zum Einfüllen von in Stücke zerlegtem leitendem Material dienen. Durch dieses Material werden die sich selbst erneuernden Elektroden des Ofens gebildet, indem das Material durch die Kanäle 3 in den unteren Teil des Arbeitsraumes h geleitet wird. Die Leitungskanäle 4 bilden die Fortsetzung der Kanäle 3 und stehen, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, mit den Leitern $f g$ in elektrischer Verbindung. Jeder Kanal 4 (Fig. 5 und 6) besteht aus einem trogartigen Metallgehäuse, das die Rückwand und die Seitenwände des Kanals bildet, und das mit einem Futter aus Kohle ausgekleidet ist. Der untere Teil der Rückwand des Kanals 4 verläuft in einem solchen Winkel, daß dadurch das Niederfallen des leitenden Materials verlangsamt und das Material nach der Mitte des Arbeitsraumes zugeführt wird. Die Kanäle 4 sind an den Seiten des Ofens, wie aus den Fig. 1 und 3 ersichtlich ist, angeordnet und sind zweckmäßig von dem oberen Teil aus nach innen geneigt (Fig. 1).

Um den direkten Übertritt des elektrischen Stromes von einer Seite des Ofens nach der anderen zu verhindern, werden die Kanäle 4 durch die aus nichtleitendem Material bestehenden Schutzwände 6 überdeckt, so daß die Kanäle nach dem Innern des Ofens zu von der Stelle an, wo die elektrischen Leiter an die Kanäle angeschlossen sind, bis zur Oberkante der Auslaßöffnung abgeschlossen sind.

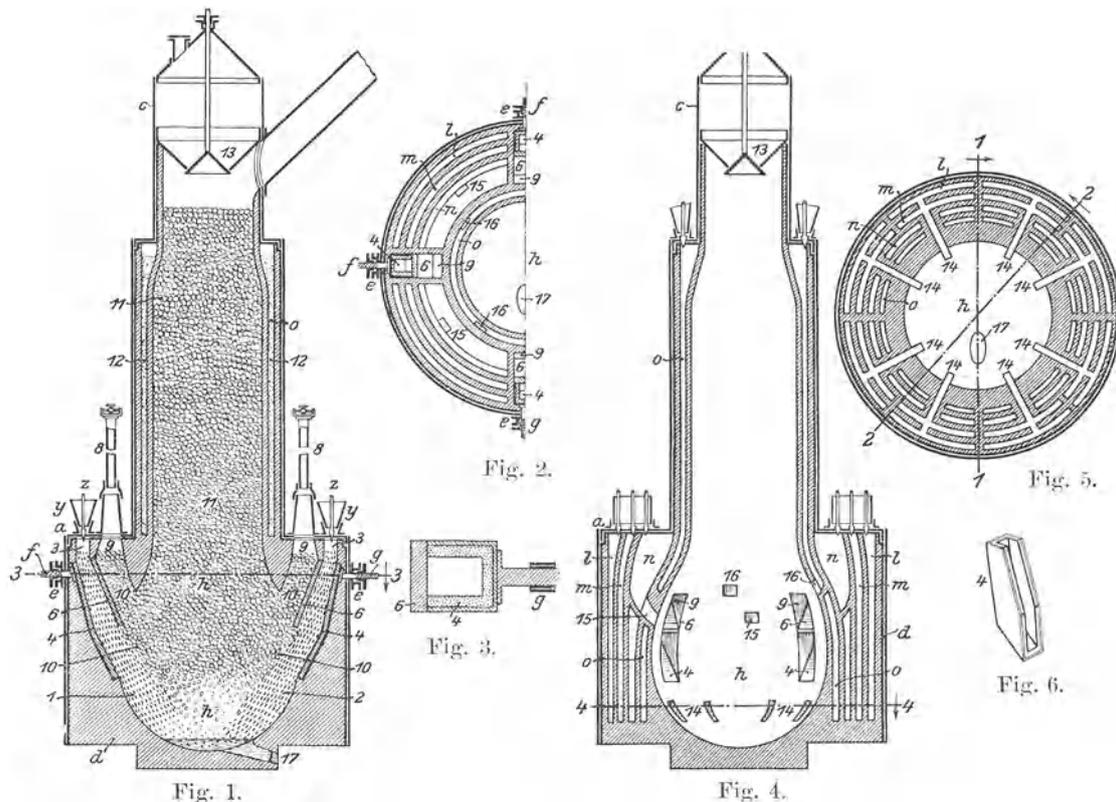
Das Elektrodenmaterial 1 und 2 fällt durch die eigene Schwere nach dem Boden des Arbeitsraumes h , wobei es von beiden Seiten nach der Mitte des Ofens, also aufeinander zustrebt. Es ist natürlich am dünnsten an der Stelle, wo

die Elektroden zusammenkommen. Hier ist infolgedessen der notwendige Widerstand vorhanden, um die Elektrizität in Hitze umzuwandeln. Die heiße Zone des Ofens befindet sich demnach an seinem Boden.

Zwecks weiteren Schutzes der Kanäle 4 und zwecks Regulierung des Betriebes des Ofens, ohne den Betrieb zu unterbrechen, sind Leitrohre 8 an dem Absatz *a* des Ofens angebracht, und zwar zwischen den Trichtern *y* und dem mittleren Teil des Ofens. Von diesen Rohren führen Kanäle 9 nach dem Arbeitsraum *h*. Durch die Rohre 8 kann man entweder leitendes oder nichtleitendes Material 10 in die Kanäle 9

und von diesen in den Arbeitsraum *h* einführen. Dieses Material gleitet bei einer derartigen Einführung unmittelbar an der Oberfläche der Elektroden entlang, wodurch der Betrieb geregelt wird.

Die Einführung der zu der Reaktion erforderlichen Kohle 11 erfolgt durch die Glocke 13 an dem trichterförmigen Boden des Domes *c*. Der zerkleinerte Schwefel 12 wird in die Räume *lmno* eingeführt und in diesen durch die Hitze des Ofens geschmolzen. Durch die eigene Schwere fällt der Schwefel nach der heißen Zone, wo er verdampft wird. Die Räume *lm* besitzen ihre Auslaßöffnungen 14



nach dem Arbeitsraum *h* in dem Niveau der heißen Zone, während die inneren Räume *no* durch die Öffnungen 15, 16 in verschiedenen Höhenlagen mit dem Arbeitsraum in Verbindung stehen. Hierdurch vermag der geschmolzene Schwefel an den Innenwänden des Ofens niederzufießen, und zwar in einzelnen Strömen, was wegen der Kühlwirkung gegenüber der Einrichtung gemäß dem Hauptpatent von Vorteil ist.

Vermöge der Anordnung der heißen Zone am Boden des Arbeitsraumes werden Rückstände der Kohle und des Schwefels, die sich sonst in dem Ofen als Asche ansammeln, durch den sie durchdringenden Strom geschmolzen, wobei auch

noch alle verhältnismäßig schwer schmelzenden Materialien geschmolzen werden. An dem Boden des Ofens ist eine Auslaßöffnung 17 (Fig. 1, 3 und 4) angebracht, welche für gewöhnlich durch einen Pfropfen verschlossen wird. Die Auslaßöffnung kann auch in einer anderen als der zwecks leichter Veranschaulichung in der Zeichnung angegebenen Ebene angeordnet werden. Ebenso ist die äußere Form des Ofens sowie die Anzahl der Elektroden belanglos.

Patent-Ansprüche;

1. Abänderung des durch Patent 150826 geschützten elektrischen Ofens zur ununter-

- brochenen Herstellung von Schwefelkohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß besondere, nach dem Boden des Ofens führende Kanäle angeordnet sind, durch welche als Ersatz der festen Elektroden dienendes leitendes Material derart in den Ofen eingeführt werden kann, daß der elektrische Strom am Boden des Herdes durch die Schlacke geht und diese in geschmolzenem Zustand periodisch abgezogen werden kann.
2. Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführungskanäle (4) für das Elektrodenmaterial aus einem trogförmigen, durch Leiter (*f g*) mit den Polen einer Elektrizitätsquelle verbundenen Metallgehäuse und einem leitenden feuerbeständigen Futter aus Kohle oder dgl. bestehen.
 3. Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die trogförmigen Zuführungs-

kanäle (4) an der offenen Seite durch nichtleitende Schutzwände (6) überdeckt sind, welche die Kanäle bis auf die untere Austrittsöffnung nach dem Arbeitsraum (*h*) des Ofens zu so abschließen, daß der elektrische Strom nicht unmittelbar von einem Kanal nach dem gegenüberliegenden übertreten kann.

4. Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzwände (6) gleichzeitig die Gleitflächen von Kanälen (9) für in den Ofen einzuführendes, seinen Betrieb regelndes, leitendes oder nichtleitendes Hilfsmaterial bilden.

Vergl. B. VII S. 9 und F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 1903 S. 399. Ein Apparat zur kontinuierlichen Gewinnung von CS_2 wurde auch von A. Augier Fr. P. 353028, E. P. 10927 (1905) beschrieben.

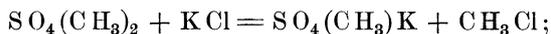
No. 175209. (W. 23434.) KL. 12 o. DR. WEINLAND UND DR. KARL SCHMID
IN TÜBINGEN.

Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl.

Vom 17. Februar 1905.

Ausgelegt den 23. April 1906. — Erteilt den 23. Juni 1906.

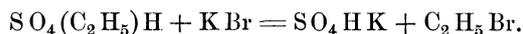
Erhitzt man Kaliumchlorid trocken mit Dimethylsulfat, so entsteht nach Dumas (Ann. Chim. Phys. 58 (1835, 36) Chlormethyl:



erhitzt man Kaliumbromid trocken mit Dimethylsulfat, so entsteht zwar Brommethyl, aber nicht ausschließlich, sondern es treten noch andere Reaktionsprodukte in reichlicher Menge auf.

Erhitzt man endlich Kaliumjodid trocken mit Dimethylsulfat, so erhält man kein Jodmethyl, sondern es finden andere Reaktionen statt, wobei sich Joddämpfe in großer Menge entwickeln.

Es entstehen ferner bekanntlich Chlor- und Bromalkyle beim Erhitzen von Kaliumchlorid bzw. Kaliumbromid mit konzentrierter Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol, d. h. beim Erhitzen dieser Salze mit den sauren Estern der Schwefelsäure, z. B. Bromäthyl, nach der Formel:

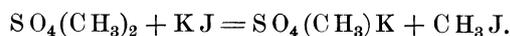


Versucht man wiederum nach dieser Methode Jodalkyle darzustellen, so gelingt dies auf diese Weise keineswegs.

Friedlaender. VIII.

Man war somit bis jetzt nicht imstande, Jodalkyle mit Hilfe der neutralen oder sauren Ester der Schwefelsäure darzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Dimethyl- oder Diäthylsulfat auf Alkali- oder Erdalkalijodide in wässriger Lösung Jodmethyl und Jodäthyl in glatter Reaktion und ganz rein entstehen. Hierbei tritt eine der beiden Alkylgruppen der Alkylsulfate in Reaktion, z. B.



Das Alkyl der alkylschwefelsauren Salze reagiert nicht mit Alkalijodiden.

Beispiel:

In eine Lösung von 166 g Kaliumjodid in 166 g Wasser läßt man unter Erwärmen auf dem Wasserbade 126 g Dimethylsulfat bzw. 154 g Diäthylsulfat eintropfen. Jodmethyl bzw. Jodäthyl destillieren sogleich in quantitativer Ausbeute ab.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jodmethyl und Jodäthyl, darin bestehend, daß man auf

Alkali- oder Erdalkalijodide in wässriger Lösung Dimethyl- oder Diäthylsulfat einwirken läßt.

Die Darstellung von Halogenderivaten des Methans ist in letzter Zeit wiederholt in Patenten behandelt worden. Einen Apparat zur kontinuierlichen Gewinnung von Chlormethyl (aus Methylalkohol und Salzsäure) beschrieb M. E. Douane A. P. 777406 vom 13. Dezember 1904; Verbesserungen in der Darstellung von Jodoform und Chloroform, H. S. Elworthy Fr. P. 354291 vom 15. Mai 1905. (Über Haltbarmachen von Chloroform durch Zusatz der verschiedensten (aromat.) Verbindungen vergl. P. J. Breteau Fr. P. 353858 vom 2. Mai 1905.)

Die apparative Seite der Fabrikation von Tetrachlorkohlenstoff behandeln Fr. P. 355423 vom 21. Juni 1905, 357781 vom 15. September 1905 E. F. Côte. Über die Gewinnung von CCl_4 aus CS_2 und S_2Cl_2 vergl. auch Ch. Combes Fr. P. 312046 Zus. vom 18. August 1904 und Danziger (Castner Elektr. Alkali Co) A. P. 794789, 794790 vom 27. April 1904, E. Haworth und H. Baker E. P. 9404 vom 4. Mai 1904.

Die Gewinnung von Kohlenstofftetrafluorid beschreiben J. A. Lyons und E. C. Broadwell A. P. 785961 vom 28. März 1905.

In A. P. 808100, 835307 wollen F. J. Machalske und J. M. Matthews (A. to F. Darlington) CCl_4 im elektrischen Ofen gewinnen auf Grund der Reaktionen $2 \text{CaO} + 2 \text{CaCl}_2 + 10 \text{C} \longrightarrow 4 \text{CaC}_2 + 2 \text{COCl}_2 \longrightarrow \text{CCl}_4 + \text{CO}_2$.

No. 174068. (S. 19849.) KL. 12o. SALZBERGWERK NEU-STASZFURT IN NEU-STASZFURT B. STASZFURT.

Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen.

Vom 28. Juli 1904.

Ausgelegt den 3. April 1905. — Erteilt den 18. Juni 1906.

Während eine direkte Anlagerung von Brom an das Acetylen ohne Schwierigkeiten ausführbar ist, verläuft die Einwirkung von Chlor auf Acetylen wegen seiner größeren Affinität zum Wasserstoff derart stürmisch, daß unter Abscheidung von freiem Kohlenstoff und Bildung von Chlorwasserstoff eine heftige Verpuffung eintritt.

Um daher eine Chlorierung des Acetylens technisch gefahrlos ausführen zu können, ist die Anwendung eines Chlorüberträgers erforderlich. Als solchen hat man bisher hauptsächlich Antimonpentachlorid benutzt (Berthelot und Jungfleisch, Liebigs Annalen, Suppl. VII, S. 254). Die Wiedergewinnung dieses Körpers aus dem Reaktionsprodukt ist jedoch ohne Verluste nicht möglich, was bei dem verhältnismäßig hohen Preis der Verbindung die Möglichkeit einer technischen Verwertung der Reaktion zweifelhaft erscheinen läßt. Das gleiche gilt von der in Vorschlag gebrachten Verwendung eines Gemisches von Äthylenchlorid und Aluminiumchlorid, in welches Chlor und Acetylen gleichzeitig eingeleitet werden sollen. Letzteres Gemisch zeigt noch den weiteren Übelstand, daß eine weitergehende Chlorierung, welche bei höherer Temperatur (etwa 120°) vonstatten geht, nur unter Benutzung eines Autoklaven möglich ist, weil das Äthylenchlorid schon bei 84° siedet. Man müßte also auch die beiden Gase unter bedeutendem Überdruck in das Gemisch einpressen, was sich beim Acetylen insofern verbietet, als es sich, auf zwei und mehr Atmosphären komprimiert, wie ein Explosivstoff verhält. Schließlich ist auch das gleichzeitige

Einleiten von Chlor und Acetylen, wodurch allein gute Ergebnisse zu erzielen sind, mit sehr großen technischen Schwierigkeiten verbunden, weil diese Gase unter explosionsartigen Erscheinungen unmittelbar aufeinander einwirken, so daß sie nicht miteinander in Berührung kommen dürfen.

Alle diese Übelstände werden gemäß vorliegender Erfindung vermieden, wenn man Schwefelchlorür unter Zusatz einer Kontaktsubstanz, wie Eisenpulver, Eisenverbindungen oder dergl., zur Anwendung bringt; das Schwefelchlorür ist ohne einen solchen Zusatz völlig ohne Wirkung. Da das Schwefelchlorür einen hohen Siedepunkt besitzt (138°C), so läßt sich je nach der Temperatur, bei welcher die Chlorierung vorgenommen wird, ohne jegliche Schwierigkeit entweder Tetrachloräthan oder Hexachloräthan darstellen. Dadurch, daß es im Preise niedrig steht und vollkommen wiedergewonnen werden kann, ist es für die technische Benutzung gegenüber den bekannten Mitteln um so vorteilhafter.

Um die Reaktion praktisch durchzuführen, leitet man in ein Gemisch von Schwefelchlorür und Eisenpulver Acetylen ein. Man mäßigt die Reaktion durch gelinde Abkühlung, wenn man Tetrachloräthan, und erhitzt die Mischung zum Sieden, wenn man Hexachloräthan darzustellen beabsichtigt. Sobald das Acetylen mangelhaft absorbiert wird, leitet man einen lebhaften Chlorstrom bis fast zur Sättigung ein und wiederholt das Einleiten von Acetylen und Chlor mehrfach in abwechselnder Weise derart, daß Chlor und Acetylen direkt nicht aufeinander einwirken können.

Zur Darstellung von Tetrachloräthan sättigt man zweckmäßig das Reaktionsgemisch zuletzt mit Acetylen und destilliert das gebildete Tetrachloräthan, welches bei 147° siedet, entweder für sich ab oder treibt es mit Wasserdampf über, während Schwefel zurückbleibt, der in bekannter Weise in Schwefelchlorür übergeführt wird und als solches in den Prozeß zurückgeht.

Zwecks Darstellung von Hexachloräthan sättigt man zweckmäßig Schwefelchlorür zuletzt bei Siedehitze mit Chlor. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Kristalle von Hexachloräthan ab, das durch Abpressen und Sublimieren oder Destillieren mit Wasserdampf oder Umkristallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Alkohol, weiter gereinigt wird. Die abgepreßte Flüssigkeit, vorzugsweise aus Schwefelchlorür und gelöstem Hexachloräthan bestehend (die man auch durch fraktionierte Destillation trennen könnte), wird nach Zusatz von Eisenpulver von neuem mit

Acetylen und Chlor behandelt. Natürlich kann man auch das Reaktionsgemisch schließlich mit Acetylen sättigen, dann das Hexachloräthan (Schmelz- und Siedepunkt 185°) vom Schwefel (Siedepunkt 448°) durch Destillation, Abtreiben mit Wasserdampf oder Extraktion trennen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetra- und Hexachloräthan aus Acetylen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen auf ein Gemisch von Schwefelchlorür und einer geeigneten Kontaksubstanz, wie z. B. Eisen oder Eisenverbindungen, einwirken läßt.

A. P. 817188 vom 22. Mai 1905 H. Precht (Salzbergwerk Neustaßfurt) Fr. P. 355776. Vergl. hierzu das vorteilhaftere Verfahren des D. R. P. A. P. 804516 (Askenasy und Mugdan) vom 16. November 1903, E. P. 18602 vom 27. August 1904.

PATENTANMELDUNG T. 10642. KL. 12 o.

H. K. TOMPKINS IN GLASGOW-SCHOTTLAND.

Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid.

Vom 8. September 1905.

Ausgelegt den 20. September 1906.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man für Absorption des Acetylens ein Gemisch von Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid verwendet.
2. Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung von Acetylentetrachlorid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

das Acetylen in ein aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid bestehendes Gemisch einleitet, welches auf eine so hohe Temperatur erhitzt ist, daß die entstehende Verbindung $\text{SbCl}_5\text{C}_2\text{H}_2$ alsbald nach ihrer Bildung in Acetylentetrachlorid umgewandelt wird.

E. P. 19568 vom 10. September 1904.

No. 171900. (C. 13656.) KL. 12 o. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE G. M. B. H. IN NÜRNBERG.

Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan.

Vom 27. Mai 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Es ist bekannt, daß symmetrisches Tetrachloräthan ($\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$) beim Behandeln mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff abspaltet und in Trichloräthylen (CHCl:CCl_2) übergeht. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen einerseits in der Anwendung des kost-

spieligen Alkohols, andererseits in dem Umstande, daß sich stets neben dem Trichloräthylen Dichlorvinyläther $\text{C}_2\text{HCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ bildet, was einen Verlust an Tetrachloräthan und Alkohol sowie eine Verunreinigung des entstandenen Trichloräthylens bedeutet.

Die Erfinderin stellte fest, daß diese Übelstände vollkommen vermieden werden, wenn man statt des alkoholischen Kalis wässriges Alkali, wässriges Alkalicarbonat oder wässrige Suspensionen alkalischer Erden oder überhaupt wässrige Lösungen oder Suspensionen solcher Verbindungen benutzt, welche alkalisch wirken, wie besonders Soda, Pottasche, Calciumcarbonat.

Es zeigte sich nämlich die unerwartete Tatsache, daß Tetrachloräthan mit solchen Lösungen leicht in der Kälte, rascher beim Erhitzen ein Molekül Chlorwasserstoff abspaltet, ohne daß Nebenprodukte in merklichen Mengen entstehen.

Man verfährt zweckmäßig so, daß man ein Gemisch von Tetrachloräthan, Wasser und Kalk unter Rühren in einem mit einem Fraktionieraufsatz verbundenen Kessel erhitzt, während auf dem Fraktionieraufsatz ein Rückflußkühler aufsitzt. Die mit dem Fortschreiten der Reaktion aufsteigenden Dämpfe von Trichloräthylen gelangen, durch den Fraktionieraufsatz von Tetrachloräthan befreit, in den Kühler. Die in letzterem herabfließende Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich durch einen geeignet angebrachten Hahn abgelassen. Durch diese stetige Entfernung des Trichloräthylens wird einerseits verhindert, daß die Temperatur

im Kessel zu sehr sinkt, andererseits daß das Tetrachloräthan sich verdünnt, durch welche beiden Umstände die Reaktionsgeschwindigkeit verringert werden würde.

Beispielsweise wurden 14 kg Acetylentetrachlorid mit 6 kg Wasser und 8 kg gelöschtem Kalk in der beschriebenen Weise 10 Stunden erhitzt. Das abgezogene rohe Trichloräthylen wurde getrocknet und destilliert. Dabei wurden 9,5 kg von 83 bis 88° siedendes Trichloräthylen erhalten, entsprechend 87 Prozent der theoretischen Ausbeute.

Der geringe Nachlauf enthielt außer Spuren von unverändertem Tetrachloräthan wesentlich Pentachloräthan und Hexachloräthan, welche in dem angewendeten Tetrachloräthan enthalten waren.

Das Trichloräthylen soll als Lösungsmittel sowie zu synthetischen und pharmazeutischen Zwecken Anwendung finden.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen durch Behandeln von symmetrischem Tetrachloräthan mit alkalisch wirkenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man letztere in Form wässriger Lösungen bzw. Suspensionen anwendet.

No. 171935. (F. 19861.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid.

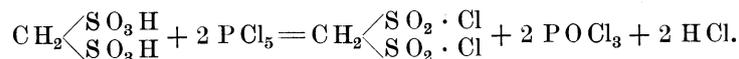
Vom 22. Februar 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Köhler hat im „American Chemical Journal“, Bd. XIX, 1897, S. 731 die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf methionsaures Kalium beschrieben und bei diesem Versuch Chlormethylsulfosäurechlorid erhalten.

Es wurde nun die überraschende Beobach-

tung gemacht, daß sich das Methionsäurechlorid in glatter Weise und in guter Ausbeute bei der Einwirkung der Chloride des Phosphors auf freie Methionsäure bildet. Die Reaktion vollzieht sich z. B. nach folgender Gleichung:

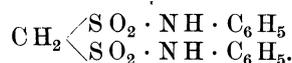


Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel näher erläutert:

100 Teile trockene Methionsäure werden nach und nach mit 240 Teilen Phosphorpentachlorid versetzt und die so erhaltene Mischung angewärmt. Die Reaktion verläuft dann von selbst und es bedarf nur zum Schluß noch einmal einer gelinden Erwärmung. Nach dem Abdestillieren des gebildeten Phosphorychlorids hinterbleibt das Methionsäurechlorid

als eine mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden kann. Der neue Körper geht bei 135° unter einem Druck von 10 mm als farblose Flüssigkeit über.

Das Methionsäurechlorid zersetzt sich langsam mit Wasser zu Methionsäure. Durch Kochen mit Anilin in Chloroformlösung geht es in das bei 192° schmelzende Anilid der folgenden Formel über:



Es ist in Wasser schwer löslich, es löst sich in verdünnten Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säure wieder ausgefällt.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Chloride des Phosphors, wie z. B. Phosphortrichlorid, Phosphoroxchlorid.

Das Methionsäurechlorid soll als Zwischenprodukt zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung von Methionsäurechlorid, darin bestehend, daß man freie Methionsäure mit den Chloriden des Phosphors behandelt.

No. 184229. C. 14052. Kl. 12 o. DR. CONRAD CLAESSEN IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan.

Vom 5. November 1905.

Ausgelegt den 31. Dezember 1906. — Erteilt den 18. März 1907.

Tetranitromethan, Nitrokohlenstoff, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ wurde zuerst von Schischkoff (Lieb. Ann. 119, 248) dargestellt, und zwar aus dem Nitroform, welches selbst auf umständlichem Wege über Knallquecksilber, fulminursaures Natron, Trinitroacetonitril — alles hochexplosibles Körper — erhalten wurde. Dies Verfahren war derart gefährlich und die Ausbeute an Tetranitromethan so geringfügig, daß an seine Übertragung auf die Verhältnisse der Großfabrikation nicht wohl zu denken war, ungeachtet der großen Vorteile, welche ein so sauerstoffreicher Körper in vielen Fällen zu bieten schien, wo es, wie beispielsweise in der Sprengtechnik, auf eine lebhaftere Reaktion mit leicht oxydablen Substanzen ankommt.

Das vorliegende Verfahren gründet sich auf die Erkenntnis, daß die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- und dampfförmigen Produkte reich an Tetranitromethan sind, so daß letzteres auf diesem Wege mit Vorteil gewonnen werden kann. Die Ausbeute an Tetranitromethan konnte bis zu 50 pCt vom Gewichte des Ausgangsmaterials erreichen.

Zwar hat man schon früher aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Nitroderivate mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure erhitzt, um höher nitrierte aromatische Produkte zu gewinnen (vergl. z. B. Hepp, Lieb. Ann. 215, S. 345, 361, 362). Auch hat man die hierbei auftretenden gas- und dampfförmigen Produkte in Kondensationseinrichtungen aufgefangen und weiter verarbeitet (vergl. z. B. Guttmann, Industrie der Explosivstoffe 1895, 448). Indessen findet sich in der Literatur keinerlei

Hinweis, daß neben der weiteren Nitrierung, also dem Aufbau von aromatischen Nitroprodukten, bei geeigneter Arbeitsweise auch ein Abbau des Benzolmoleküls erfolgt in dem Grade, daß ein beträchtlicher Teil des Ausgangsmaterials in einen nitrierten aliphatischen Körper, eben das Tetranitromethan, übergeht und dieser durch Destillation und Abscheidung aus dem Destillate gewonnen werden kann.

Eine zweckmäßige Gewinnungsweise für Tetranitromethan ist beispielsweise die folgende: 1000 g Salpeterschwefelsäure (40 pCt H_2SO_4 ; 60 pCt HNO_3) werden mit 1100 g Oleum (50 pCt SO_3) gemischt. Diese Mischung wird in eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 l fassende Retorte eingefüllt und 70 g Nitrobenzol hinzugefügt. Man erwärmt zunächst nur auf etwa 80°C , um das Nitrobenzol in Lösung zu bringen. Alsdann werden Kühler und Vorlage angelegt und die Temperatur sehr langsam auf etwa 100°C gesteigert. Man beläßt auf diese Temperatur, wobei dauernd Tetranitromethan und Salpetersäure abdestillieren. Gleichzeitig entwickelt sich eine große Menge nitroser Gase, die den Retorteneinhalt in eine perlende, zum Überschäumen neigende Flüssigkeit verwandeln. Nach Ablauf von mehreren (4 bis 6) Stunden erhöht man die Temperatur auf 120°C und beläßt bei dieser Temperatur so lange, als noch Blasen in der Retorte aufsteigen (4 bis 6 Stunden). Aus dem Inhalt der Vorlage wird das Tetranitromethan entweder durch Abkühlung gewonnen oder in der Weise, daß man das Destillat in $\frac{1}{2}$ l Wasser gießt, im Scheidetrichter durchschüttelt und stehen läßt, wobei sich das Tetranitromethan als gelbes Öl absetzt. Es läßt sich durch weiteres Schütteln mit verdünnter Sodalösung als neutrales, fast farbloses Öl erhalten.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hoch-

prozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- oder dampfförmigen Produkte in der für die Isolierung wasserunlöslicher organischer Substanzen üblichen Weise auf Tetranitromethan verarbeitet.

No. 166360. (F. 19168.) Kl. 12 o. DR. JOSEF FARKAS IN SZOMOLÁNY (UNG.).

Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe.

Vom 11. August 1904.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1906.

Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem, reinem Holzgeist (Handelsware), und zwar kann das Verfahren in ununterbrochenem Betriebe mit bedeutender Ersparnis an Brennmaterial ausgeführt werden. Bisher wurde allgemein durch Destillieren des rohen Holzessigs durch Kalkmilch der sogenannte rohe Holzgeist mit einem Holzgeistgehalt von etwa 4 bis 10 pCt gewonnen. Dieser rohe Holzgeist wurde in großen Behältern stehen gelassen, wobei sich die verunreinigenden Öle von dem verdünnten Holzgeist trennten und auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelten, von wo sie abgeschöpft wurden. Bei diesem Absetzverfahren kühlte sich der Holzgeist ab und mußte zwecks Rektifikation wieder erwärmt werden, was mit einem großen Brennmaterialverbrauch verbunden war. Durch die deutsche Patentschrift 60520 ist ein Verfahren bekannt geworden, nach welchem im ununterbrochenen Betriebe durch unmittelbare Rektifikation der rohen Holzgeistdämpfe ein teerfreier Holzgeist gewonnen werden kann. Das so gewonnene Produkt entspricht jedoch nicht den an eine Handelsware gestellten Anforderungen; denn es ist zwar teerfrei, es enthält jedoch noch Aldehydharze, übelriechende Öle, höhere Alkohole und höhere gemischte Ketone, die in Wasser unlöslich sind und entweder durch nochmaliges Verdünnen oder viele wiederholte Rektifikationen des Produktes abgeschieden werden müssen. Außerdem läßt sich durch das Verfahren der Patentschrift 60520 ein Holzgeist über 87 pCt erfahrungsgemäß nicht gewinnen.

Demgegenüber werden nach dem vorliegenden Verfahren die bei der Destillation des rohen Holzessigs durch Kalkmilch aus der letzteren austretenden heißen Holzgeistdämpfe behufs Entfernung der verunreinigenden Öle unmittelbar gewaschen. Das Waschen wird mit Alkalilaugen — und zwar vorteilhaft mit Laugen von einer Konzentration von 15 bis 20° Bé. —, ferner mit Stearinsäure oder mit einer anderen Fettsäure von höherem Siedepunkt in der Wärme

ausgeführt. Gewöhnlich werden vier Waschapparate verwendet, von denen der erste und zweite vorteilhaft Natronlauge von 20° Bé. enthalten, um die teerigen und schweren Öle zurückzuhalten. Im dritten Waschapparat befindet sich die Stearinsäure oder dergl. in geschmolzenem bzw. flüssigem Zustande zum Zurückhalten der leichten Öle. Im vierten Waschapparate befindet sich vorteilhaft Natronlauge von 15° Bé. zum Zurückhalten bzw. Verseifen der aus dem dritten Waschapparate durch die Dämpfe mitgerissenen Stearinsäure. Die Anzahl der Waschapparate kann selbstredend den Erfordernissen entsprechend geändert werden. Die Waschflüssigkeiten werden auf geeignete Weise, z. B. mittels Dampf-schlangen, auf einer entsprechenden Temperatur gehalten. Es ist zwar die Verwendung von verdünnteren oder konzentrierteren Laugen als die angegebene Konzentration nicht ausgeschlossen, es ist aber zu bemerken, daß dünnere Laugen kein so befriedigendes Ergebnis liefern, während konzentriertere Laugen die höheren Ketone eventuell ersetzen.

Nach dem letzten Waschen werden die gereinigten, heißen Holzgeistdämpfe unmittelbar rektifiziert, indem sie in eine geeignete Kolonne geführt werden, welche sofort einen reinen, hochprozentigen Holzgeist von 92 bis 95 Prozent liefert, welcher den Anforderungen einer Handelsware vollkommen entspricht, indem er mit Wasser in jedem Verhältnisse ohne Trübung vermischt werden kann.

Es ist allerdings einerseits bekannt, die bereits durch Kalkmilch von Essigsäure befreiten Methylalkoholdämpfe durch einen weiteren Kalkmilchbehälter zu leiten (Klar, Technologie der Holzverkohlungen, 1903, S. 47), andererseits ist es auch bekannt, durch Gärung erzeugte Alkohole zu ihrer Reinigung durch Fette hindurchzuleiten (Patentschrift 13607). Die Kalkmilch kann jedoch mit Rücksicht auf den technischen Effekt keinesfalls als ein Äquivalent der bei vorliegendem Verfahren angewendeten starken Alkalilauge gelten.

Die Kalkmilch, welche Ätzkalk in suspendiertem Zustande enthält, ist zwar geeignet, Essigsäuredämpfe zu binden und zurückzuhalten, da die Essigsäure den Kalk löst und löslicher essigsaurer Kalk gebildet wird, wodurch die Einschaltung eines zweiten Kalkmilchbehälters nach Klar von Essigsäure vollkommen befreite Holzgeistdämpfe liefern kann, aber eine Zurückhaltung der verunreinigenden Öle des Holzgeistes ist durch Kalkmilch schon aus dem Grunde nicht möglich, weil die ungelösten Kalkteile auf sie überhaupt keinen Einfluß ausüben, sondern sich vollständig indifferent verhalten, genau so, als ob die Waschung durch Wasser erfolgen würde. Selbst wenn man stark verdünnte Natronlauge von 1 bis 2° Bé. an Stelle der Kalkmilch verwendet, wird der durch vorliegende Erfindung angestrebte Zweck nur unvollkommen oder überhaupt nicht erreicht, während durch stärkere Laugen — 15 bis 20° Bé. — eine Verharzung der Öle bewirkt und hierdurch eine ausgiebige Reinigung erzielt wird. Es geht dies auch aus dem Umstande hervor, daß bei Anwendung obiger Natronlauge die ge-

nannten Öle in festem, verharztem Zustande ausgeschieden werden und sich zu Boden setzen, eine Erscheinung, die weder bei Verwendung von Kalkmilch noch bei Anwendung von zu stark verdünnter Natronlauge beobachtet werden kann.

Ferner können die Fettsäuren bei dem vorliegenden Verfahren nicht durch Fette ersetzt werden, weil sie auf die Verunreinigungen der Methylalkoholdämpfe auch chemisch einwirken.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe durch unmittelbare Rektifikation der bei der Destillation des rohen Holzessigs gewonnenen und durch Kalkmilch hindurchgeleiteten Holzgeistdämpfe, darin bestehend, daß vor dieser Rektifikation die Dämpfe, ohne gekühlt zu werden, noch mit warmen, starken Alkalilaugen (am besten von 15 bis 20° Bé.) und mit Fettsäuren gewaschen werden.

No. 164297. (K. 27803.) KL. 12 o. GEORGES IMBERT IN NÜRNBERG
UND DR. WILLY KRAFT IN MÜLHAUSEN I. ELS.

Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden.

Vom 2. August 1904.

Erloschen Dezember 1906.

Ausgelegt den 22. Mai 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Bei dem Versuch, durch Auflösen der Alkalihydroxyde in den dazu geeigneten Alkoholen zu wasserfreien Alkoholaten zu gelangen, stellte sich bisher die Schwierigkeit entgegen, daß sich in der Lösung ein Gleichgewichtszustand bildete und man auf diese Weise nie wasserfreie Alkoholate, sondern immer nur, je nach der Menge des angewendeten Alkohols, ein mehr oder weniger Alkoholat enthaltendes Produkt durch Eindampfen der Lösung isolieren konnte. Man war daher bis jetzt gezwungen, zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten die Alkalimetalle selbst zu benutzen.

Es wurde nun gefunden, daß sich der oben erwähnte Gleichgewichtszustand sehr leicht und vollständig zugunsten des Alkoholats aufheben läßt, wenn man der Lösung der Alkalihydroxyde in den betreffenden Alkoholen Calciumcarbid oder ein Gemisch von Calciumcarbid und Calciumoxyd hinzusetzt, und zwar so viel als nötig ist, um das bei der Reaktion entstehende Wasser zu zersetzen bzw. zu binden. Bei Anwendung von Calciumoxyd allein erhält man

ein hochprozentiges Alkoholat, dem man die letzten Reste Wasser durch Calciumcarbid vollständig entziehen kann. Die Beendigung der Bildung der wasserfreien Alkoholate läßt sich sehr leicht an dem Aufhören der Acetylenentwicklung erkennen.

Ersetzt man das Calciumoxyd durch Strontium- oder Bariumoxyd, so erhält man keine reinen Alkalialkoholate, sondern ein Gemisch von Alkali- und Strontium- oder Bariumalkoholat. Die wasserfreien Alkoholate werden aus den alkalischen Lösungen in fester Form gewonnen, indem man von den Erdalkalihydroxyd abfiltriert und das Filtrat unter möglichstem Luftabschluß im Vakuum oder durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes zur Trockne dampft. Das Verfahren ist anwendbar auf alle Alkohole, in denen sich die Alkalihydroxyde, ohne eine Zersetzung herbeizuführen, lösen.

Es war nicht vorauszusehen und bis jetzt auch nicht bekannt, daß das Calciumcarbid bzw. das aus ihm bestehende Calciumhydroxyd auch gegenüber einem so stark wasseranziehenden

Mittel, wie es eine alkoholische Lösung, welche Alkoholate enthält, darstellt, noch wasserentziehend wirken würde. Diese Wasserentziehung ist etwas ganz anderes als die Entwässerung eines Alkohols durch Calciumcarbid. Denn in letzterem Falle handelt es sich nur um ein sehr schwach wasseranziehendes Mittel, den entsprechenden Alkohol, welcher bei weitem nicht die stark wasserbindende Kraft der Alkoholate besitzt. Das vorliegende Verfahren führt beispielsweise zu einem reinen, natriumfreien Kaliumalkoholat, während auch nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 761440 stets nur ein Gemisch von Natrium- und Kaliumalkoholat erhalten wird. Auch bietet das Verfahren noch insofern einen Vorteil, als es an Stelle der Alkalimetalle die billigeren Alkalihydroxyde benutzt.

Beispiele:

Beispiel 1.

56 kg Calciumhydroxyd werden in 400 l Äthylalkohol gelöst, hierauf 60 kg Kalk hinzugesetzt und nach mehrstündigem Erhitzen noch 8 kg Calciumcarbid eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird filtriert und die alkoholische Lösung zur Trockne gedampft.

Beispiel 2.

Zu einer Lösung von 40 kg Natriumhydroxyd in 300 l Methylalkohol gibt man 60 kg gebrannten Kalk, setzt nach längerem Erhitzen 8 kg Calciumcarbid hinzu und verarbeitet die filtrierte Lösung wie oben angegeben.

Beispiel 3.

56 kg Calciumhydroxyd werden in 450 l Amylalkohol gelöst und unter Zusatz von 40 kg

Calciumcarbid einige Zeit erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie in Beispiel 1.

Außer den in diesen Beispielen erwähnten Alkoholen kommen noch in Betracht alle einwertigen Alkohole der Paraffinreihe, welche die Alkalihydroxyde, ohne daß dabei in der Hitze eine Zersetzung der betreffenden Alkohole eintritt, lösen. Aus diesem Grunde sind bei dem Verfahren alle mehrwertigen Alkohole, z. B. die Glykole, das Glycerin usw., ausgeschlossen.

Die Eigenschaften der nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Alkoholate stimmen vollkommen überein mit den Produkten, welche man aus den Alkalimetallen und den entsprechenden Alkoholen erhält. Die mittelst des vorbeschriebenen Verfahrens hergestellten Alkoholate besitzen einen sehr hohen Grad von Reinheit, halten sich, bei Luftabschluß aufbewahrt, sehr lange, ohne dabei ihre Wirksamkeit einzubüßen. Mit Wasser reagieren sie unter Zersetzung; besonders heftig reagiert das Kaliumalkoholat, welches, auf Wasser geworfen, dieses bis zum Sieden erhitzt. Die nach dem Verfahren erhaltenen Verbindungen sind brauchbar zu allen Kondensationsreaktionen, bei denen man bisher Alkalialkoholate zur Benutzung herangezogen hat, z. B. bei der Darstellung von Ketonsäureestern (Acetessigester usw.), Polyketonen (Acetylaceton) und anderen Produkten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von wasserfreien Alkoholaten der Alkalimetalle aus Alkalihydroxyden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalihydroxyde unter Zusatz von Calciumcarbid oder einem Gemisch von Calciumcarbid und Kalk in einwertigen Alkoholen der Paraffinreihe auflöst.

No. 177174. (E. 10755.) Kl. 12 o. DR. FELIX EHRLICH IN BERLIN.

Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und dessen Bestandteilen.

Vom 1. April 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Das Fuselöl, das früher ein lästiges Nebenprodukt bei der Getreide-, Kartoffel-, Melassebrennerei und anderen Gärungsvorgängen bildete, ist heute ein wichtiges technisches Rohmaterial geworden, das in den verschiedensten Industriezweigen die mannigfachste Anwendung findet. Von seinen Bestandteilen ist vor allem der Amylalkohol bzw. das je nach der Herkunft der Maische wechselnde Gemisch von Isoamylalkohol und optisch aktivem Amyl-

alkohol ein sehr beehrter Handelsartikel, der hauptsächlich auf Amylacetat und die verschiedensten Amylester zur Erzeugung von Fruchtäthern, Fruchtaroma usw. verarbeitet wird, und der selbst ein in der chemischen Technik vielfach benutztes Lösungsmittel darstellt.

Zur Gewinnung der Amylalkohole sowie der übrigen Bestandteile des Fuselöls im großen ist man bisher einzig und allein auf die Spiritus-

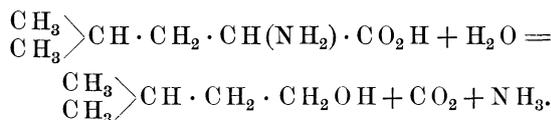
fabrikation angewiesen, da die chemisch-synthetischen Methoden für die Bereitung von höheren Homologen des Äthylalkohols infolge ihrer Kompliziertheit und ihrer geringen Ausbeute technisch nicht in Frage kommen. Wenn nun auch die Verfahren zur Abscheidung des bei der Spiritusbrennerei nebenher entstehenden Fuselöls heute zu einem hohen Grade der Vervollkommnung gelangt sind und man einerseits den Alkohol fuselfrei, andererseits das Fuselöl vom Alkohol abgesondert für sich gewinnen und weiterhin in seine einzelnen Bestandteile zerlegen kann, so ist man doch hinsichtlich der Menge und Ausbeute des bei der jeweiligen Gärung entstehenden Fuselöls und hinsichtlich seiner Zusammensetzung vollkommen auf unkontrollierbare Vorgänge angewiesen, die bisher weder in wissenschaftlicher noch in technischer Beziehung Aufklärung gefunden haben. Man hat es daher auch im Großbetriebe der Brennerei nicht in der Hand, die Bildung des Fuselöls bei der Gärung zu verhindern, noch bestehen andererseits Verfahren, einen an Fuselöl reicheren Spiritus im Brennereibetriebe herzustellen bezw. Fuselöl oder besonders wertvolle Bestandteile desselben, z. B. den Amylalkohol, je nach Belieben in gewünschten Quantitäten technisch zu erzeugen.

Man nahm bisher fast allgemein an, daß sich der Amylalkohol und seine niederen Homologen ebenso wie der Äthylalkohol bei der Gärung aus dem Zucker bildet, und daß es wahrscheinlich fast nur bakterielle Zersetzungen des Zuckers sind, denen er sein Dasein verdankt, insbesondere weil die bisher angestellten Versuche zur Überführung von Eiweiß und Aminosäuren durch Fermente in Fuselöl nicht zum Ziele geführt haben (vergl. z. B. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 38 [1905] S. 955).

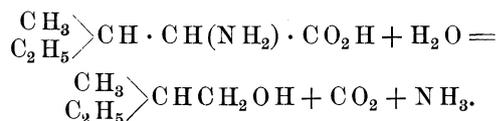
Es hat sich nun aber gezeigt, daß das Fuselöl aus Eiweiß gebildet wird, und daß es nicht ein Produkt bestimmter Bazillen, sondern ein Produkt der Lebenstätigkeit der Hefe selbst ist. Überläßt man nämlich hydrolysiertes Eiweiß oder Eiweißspaltungsprodukte für sich oder im Gemisch oder auch aus Eiweiß bezw. synthetisch erhaltene Aminosäuren bei Gegenwart von Kohlehydraten der Einwirkung von Gärungserregern, so werden die jenen Eiweißspaltungsprodukten in ihrer Zusammensetzung entsprechenden Fuselöle oder einzelne Bestandteile derselben erhalten.

Diese Entstehung findet ihre Erklärung in den einfachen chemischen Beziehungen, welche zwischen der chemischen Konstitution dieser Eiweißspaltungsprodukte und der Bestandteile des Fuselöls bestehen. So wird z. B. aus der ein Haupteiweißspaltungsprodukt bildenden Aminosäure, dem Leucin, der Hauptbestandteil des Fuselöls, der Isoamylalkohol, gebildet. Aus der Betrachtung der Konstitution ergibt sich,

daß man sich den Isoamylalkohol aus dem Leucin entstanden denken kann durch Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:



In analoger Weise wird der neben dem Isoamylalkohol stets in allen Fuselölen, besonders aber im Melassefuselöl zu einem großen Teil vorhandene optisch-aktive Amylalkohol aus dem vom Erfinder entdeckten (F. Ehrlich, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 37 [1904], 1809 bis 1840) und in seiner Konstitution aufgeklärten Isoleucin erzeugt nach der entsprechenden Gleichung:



Ähnlich erhält man die neben den genannten im Fuselöle vorhandenen Alkohole, den Isobutylalkohol aus der Aminoisovaleriansäure und den Propylalkohol aus der Glutaminsäure usw. Man kann daher unter Berücksichtigung dieser Umstände dahin gelangen, durch Wahl entsprechend zusammengesetzter Eiweißspaltungsprodukte unter Einhaltung bestimmter Mischungsverhältnisse bestimmt zusammengesetzte Gemische von Fuselölen zu gewinnen.

Bei der Ausführung des Verfahrens wird man zweckmäßigerweise als Kohlehydrat irgendeine zuckerhaltige Maische verwenden, wie sie aus den in der Brennerei üblichen Rohstoffen hergestellt wird. Im wesentlichen kommen hierbei in Betracht die Maischen aus Getreide jeder Art (Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, Mais, Reis usw.), aus Kartoffeln sowie aus Rüben- und Rohzuckermelasse. Da von allen Bestandteilen des Fuselöls der Amylalkohol bezw. das Gemisch von Isoamylalkohol und d-Amylalkohol am wichtigsten und wertvollsten ist, so wird man als Eiweißspaltungsprodukte jenen Maischen gewöhnlich die beiden Leucine für sich oder im Gemisch zusetzen oder auch das bei der Eiweißspaltung, beispielsweise von Kasein, Blutfibrin, Hefeabfällen oder dergl., oder auch das aus der Melasseschlempe gewonnene Rohleucin direkt verwenden. Diesen Stoffen werden dann zweckmäßigerweise noch Nährsalze hinzugesetzt, zu dem Zwecke, der Hefe diejenigen Stoffe zuzuführen, welche sie außer dem Stickstoff noch zu ihrem Körperaufbau braucht, wie z. B. phosphorsaure Salze

usw. Dabei werden zweckmäßig stickstofffreie Körper angewendet, um eine Verunreinigung des sich bildenden Amylalkohols durch andere Spaltungsprodukte zu verhindern.

Ausführungsbeispiel:

1. Kartoffelmaische. 1000 kg Kartoffeln werden in üblicher Weise im Henzeapparat gedämpft und nach der Verkleisterung mit 20 kg Grünmalz im Vormaischbottich bei 60 bis 65° verzuckert. Zu der noch heißen Maische setzt man nun Rohleucin in beliebigen Mengen hinzu, z. B. im vorliegenden Falle 25 kg Rohleucin, und erhitzt so lange, bis die Substanz vollkommen in Lösung gegangen ist. Die so vorbereitete Maische wird nun im Gärbottich mit Brennerhefe in geeigneter Weise versetzt und bei 25 bis 30° C vergoren. Während der Gärung vollzieht sich die Umwandlung des zugesetzten Leucins in Amylalkohol, der bei der späteren Destillation der Maische mit dem Rohspiritus gewonnen wird. Zur Abscheidung des Fuselöls wird entweder der Rohspiritus in bekannter Weise in Kolonnenapparaten fraktioniert oder die Maische direkt in Feinspritapparaten entsprechend behandelt, wobei der Spiritus wie sonst in raffinierter Form erhalten wird, während sich der Amylalkohol quantitativ in den Fuselölabscheidern sammelt. Man würde in diesem Falle aus 1000 kg Kartoffeln und 25 kg Rohleucin 120 l Feinsprit und etwa 10 kg Amylalkohol gewinnen.

Ist das Leucin nicht vollkommen in Amylalkohol übergeführt, so wird der ursprünglichen Maische noch etwas frische Maische und frische Hefe zugesetzt, worauf dann in der beschriebenen Weise bis zur quantitativen Umwandlung des Leucins vergoren wird.

2. Melassemaische. 1000 kg Melasse von 80° Br. und etwa 50 pCt Zuckergehalt werden nach eventuellem Vorerhitzen in Druckkesseln zwecks Sterilisierung mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser vermischt, die so erhaltene Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Vertreibung der flüchtigen Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, einige Zeit erhitzt und dann auf die Gärtemperatur abgekühlt. Ungefähr $\frac{1}{3}$ dieser Melassemaische wird nun zunächst mit

der für die Gesamtmenge erforderlichen Hefe versetzt und darin bei der Anstelltemperatur von etwa 20 bis 23° C einige Stunden vorgestellt. Hierzu werden dann die übrigen $\frac{2}{3}$ der Melassemaische gegeben, in der zuvor die in Fuselöl überzuführende Leucinmenge in Form von beispielsweise 80 kg Rohleucin aufgelöst wurde. Es wird dann wie gewöhnlich bei 25 bis 30° C vergoren, worauf ebenso, wie dies in den Melassebrennereien üblich ist, die dabei entstehenden Produkte, der Alkohol und das Fuselöl, durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden. In diesem Falle erhält man bei vollständiger Umwandlung des Leucins etwa 300 l Spiritus und etwa 40 kg Amylalkohol.

Als zweckmäßig hat es sich herausgestellt, bei dem Verfahren möglichst stickstoffarme Hefen zu benutzen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Fuselöl und dessen Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß hydrolysiertes oder verdautes Eiweiß oder Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) bei Gegenwart von kohlehydrathaltigen Medien der Einwirkung von Gärungserregern ausgesetzt und das entstandene Fuselöl oder seine Bestandteile in an sich bekannter Weise von dem gleichzeitig gebildeten Äthylalkohol getrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kohlehydrathaltige Medien Maischen (wie Melasse, Kartoffelmaische usw.) verwendet werden, denen das hydrolysierte oder verdaute Eiweiß bzw. die Eiweißspaltungsprodukte bei der Gärung zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Gärflüssigkeiten geeignete Nährsalze zugesetzt werden.

Vergl. die ausführlichen Angaben von F. Ehrlich Ber. **39**, 4072. **40**, 1027, 2538. Biochem. Zeitschrift **2**, 52. Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie **55**, 539.

Das interessante und technisch wichtige Verfahren gestattet die Ausbeute an Fuselölen auf die zehnfache der bisherigen zu steigern.

PATENTANMELDUNG F. 21309. KL. 12 o.
FRANZ FRITSCHÉ IN BRIESNITZ BEI DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure.

Vom 15. Februar 1906.

Ausgelegt den 6. Dezember 1906.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der als Flüssigkeit in die Schwefelsäure zu leitende Spiritus vor seinem Eintritt in die Blase erhitzt wird.
2. Die Ausführung des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens in einem Apparat, bei dem der Spiritus im Bereiche der erhitzten Schwefelsäure mittelst Rohrschlange oder Mantel außen um die Blase geleitet und dabei durch die Abwärme der Blasenwand erhitzt wird.
3. Die Ausführung des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens in einem Apparat, bei dem der Spiritus in einem unmittelbar um den Hals der Blase herumgebauten Behälter durch die Abwärme des den Behälter durchziehenden Blasenhalbes erhitzt wird.

No. 180668. (D. 16643.) KL. 12 o. DEUTSCHE SPRENGSTOFF-AKTIEN-GESELLSCHAFT IN HAMBURG.

Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin.

Vom 21. Januar 1906.

Ausgelegt den 14. Juni 1906. — Erteilt den 17. Dezember 1906.

Es wurde gefunden, daß sich Monochlorhydrin in technisch fabrikatorischer Darstellung einfacher und wirtschaftlicher als bisher erhalten läßt, wenn man Glycerin mit gewöhnlicher, wässriger Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,185, im Autoklaven während 15 Stunden auf 120° C erhitzt. Der durch die wässrige Salzsäure eingeführte Wasserzusatz verhindert die Bildung von Dichlorhydrin vollkommen, während andererseits der Druck von etwa 1 Atm. genügt, um die Reaktion im gewünschten Sinne in sehr guter Ausbeute durchzuführen.

Nach dem Abtreiben des Wassers und der überschüssigen Salzsäure verbleibt ein Gemenge von etwa 75 pCt Monochlorhydrin und 25 pCt unverändertem Glycerin, aus welchem das Monochlorhydrin durch fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen werden kann. Das Gemenge von Monochlorhydrin und Glycerin kann, falls es zu Sprengstoffzwecken verwendet werden soll, ohne weitere Vorbehandlung nitriert und in ähnlicher Weise stabilisiert werden wie Nitroglycerin.

Beispiel:

100 kg Dynamitglycerin werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 150 kg wässriger

Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,180 bis 1,190, gemischt und dann während 15 Stunden im Autoklaven auf 120° C, d. h. unter 1 Atm. Druck, erhitzt. Wird das hierdurch erhaltene Chlorierungsgut der fraktionierten Destillation im Vakuum (12 bis 15 mm Druck) unterworfen, so entweicht zuerst das Wasser und zugleich mit diesem die unverbrauchte Säure. Hierauf destilliert das Monochlorhydrin zwischen 130 bis 150° C und zum Schluß zwischen 165 und 180° das unveränderte Glycerin.

Diese letzte Destillation kann unterbleiben, falls das Chlorierungsprodukt zu Sprengstoffzwecken Verwendung finden soll.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin durch Einwirkung von Salzsäure, dadurch gekennzeichnet, daß das Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur mit wässriger Salzsäure gemischt und im Autoklaven während längerer Zeit auf eine Temperatur von 105 bis 140° unter Druck erhitzt wird.

PATENTANMELDUNG D. 16615. KL. 12 o.
DEUTSCHE SPRENGSTOFF-AKTIEN-GESELLSCHAFT IN HAMBURG, NOBELSHOF.

**Verfahren zur Herstellung
von Monochlorhydrin durch Einwirkung von gechlortem Schwefel auf Glycerin.**

Vom 10. Januar 1906.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Monochlorhydrin durch Einwirkung von gechlortem Schwefel auf Glycerin, dadurch gekennzeichnet, daß Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur mit

der berechneten Menge Chlorschwefel gemischt und die Reaktion so geleitet wird, daß die Umsetzung zwischen 50 und 70° C vor sich geht.

D. R. P. 183856. G. 23281. KL. 12 o. DR. M. GOLDSCHMIDT IN DRESDEN-A.
**Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd (insbesondere auch in der Form von Paraformaldehyd)
und von Ameisensäuremethylester.**

Vom 7. Juli 1906.

Ausgelegt den 3. Dezember 1906. — Erteilt den 25. Februar 1907.

Es ist bekannt, daß man die Aldehyde der Fettsäuren durch trockene Destillation eines Gemenges ihrer Kalk- oder Barytsalze mit ameisensaurem Kalk darstellen kann. Nur der Aldehyd der Ameisensäure macht von dieser sonst allgemein gültigen Regel eine Ausnahme. Ameisensaure Erden oder ameisensaure Alkalien geben bei trockener Destillation nur äußerst geringe Mengen Formaldehyd. Solche äußerst geringe Mengen Formaldehyd sind zwar sowohl durch den Geruch als auch durch den Silber Spiegel und durch sonstige besonders empfindliche Aldehydreaktionen nachweisbar, lassen aber an eine technische Verwertung nicht denken. Man erhält eben nachweisbare Mengen von Formaldehyd auch, wie nunmehr gefunden wurde, bei der trockenen Destillation der meisten Ameisensäuresalze, insbesondere des Eisensalzes.

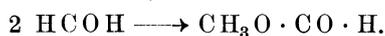
Der Grund dafür, daß die Ausbeute an Formaldehyd so gering ist, ist wohl darin zu suchen, daß der Aldehyd bei dieser Darstellungsweise erst bei einer Temperatur gebildet werden kann, die oberhalb seiner Zersetzungstemperatur liegt. Gelingt es, eine Ameisensäureverbindung zu finden, deren Zersetzung schon bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur stattfindet, dann darf erwartet werden, daß auch die Ausbeute an Formaldehyd reichlicher sein wird.

Es wurde nun gefunden, daß ameisen-saures Zinn sich schon bei mäßiger Erwärmung, etwa bei 180° C, in Oxyd oder Oxydul, Formaldehyd und Kohlensäure zersetzt. Der entstehende Formaldehyd tritt nur zum geringsten Teil als solcher auf, vielmehr haupt-

sächlich als Paraformaldehyd. Dieser läßt sich leicht als Sublimationsprodukt niederschlagen. Geringe Anteile an gewöhnlichem gasförmigen Aldehyd, die zugleich entstehen, können durch geeignete Lösungsmittel festgehalten werden.

Trägt man dafür Sorge, daß eine stärkere Abkühlung der entstehenden flüchtigen Produkte stattfindet, so beobachtet man außerdem noch die Kondensation einer beträchtlichen Menge von Ameisensäuremethylester in flüssigem Zustande.

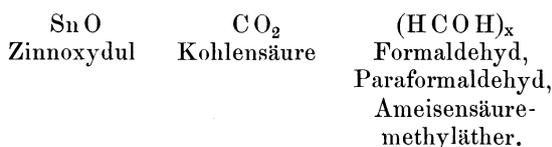
Zur Erklärung dieser Erscheinung mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß Paraformaldehyd nach den heutigen Anschauungen als aus wenigstens drei Molekülen Formaldehyd kondensiert betrachtet wird. Ameisensäuremethylester kann vielleicht als aus zwei Molekülen Formaldehyd entstanden gedacht werden:



Die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden Vorgänge würde dann etwa durch folgende Gleichung veranschaulicht werden können:



kann geben



Statt von fertig gebildetem Ameisensauren Zinn auszugehen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man Ameisensäure (Dampf) über mäßig erhitztes Zinnoxid oder Zinnoxidul leitet, wobei vorübergehend ameisensaures Zinn gebildet wird, das sich dann gleich weiter zersetzt.

Der Ameisensäuremethyläther kann entweder als solcher Benutzung finden oder in bekannter Weise in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten werden. Mit Rücksicht auf die aus der Patentschrift 86419 bekannte technische Darstellung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd ermöglicht das vorliegende Verfahren aus Kohlenoxyd, als Ausgangsstoff, Ameisensäure, Form-

aldehyd und Methylalkohol technisch herzustellen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd (insbesondere auch in der Form von Paraformaldehyd) und von Ameisensäuremethyl-ester, dadurch gekennzeichnet, daß man ameisensaures Zinn erhitzt.
2. Das Verfahren nach Anspruch 1 mit der Maßnahme, daß man, statt ameisensaures Zinn als solches anzuwenden, Ameisensäuredämpfe über ein mäßig erhitztes Oxyd oder Hydroxyd des Zinns leitet.

No. 168291. (W. 22897.) Kl. 12o. DR. JOHANN WALTER IN GENÈVE.

Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung.

Vom 28. Oktober 1904.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Im Jahre 1895 veröffentlichte der Erfinder im „Journal für praktische Chemie“ (Neue Folge, Bd. 51, S. 107): Einige Oxydationsversuche durch teilweise Verbrennung“, indem er nachwies, daß dabei z. B. aus Toluol Benzaldehyd und Benzoesäure entstehen usw. Die Ausbeuten waren aber zu gering, um an eine technische Verwertung denken zu können. Am Schlusse jenes Aufsatzes wurde auch schon die Vermutung ausgesprochen, daß es später doch noch gelingen werde, billige Ausgangsmaterialien, unter anderen z. B. natürliches Methan, auf jenem Wege in Produkte von höherem Handelswert überzuführen.

Die Patentschriften 109014 und 109015 befaßten sich mit dem gleichen Gegenstande; in den Beispielen wird Methan bzw. Äthan mehrmals, jedesmal mit der ungenügenden Sauerstoff- bzw. Luftmenge gemischt, teilweise verbrannt. Auch dieses Verfahren hat sicher nicht den gewünschten Erfolg gehabt, denn beide Patente sind schon fallen gelassen.

Dem Erfinder ist es nun doch gelungen, zu fabrikatorisch verwertbaren Resultaten zu gelangen durch Auffindung der richtigen Bedingungen, unter denen die teilweise Verbrennung stattfinden muß. Als wichtigste und vorliegende Erfindung kennzeichnende Neuerung ist zu nennen: Das Zumischen von Wasserdampf zum Gemisch der durch teilweise Verbrennung umzuwandelnden Substanz mit der Luft bzw. dem Sauerstoff. Der Wasserdampf wirkt als Verdünnungsmittel, verhindert Explosionen, nimmt überschüssige Verbrennungs-

wärme auf und erleichtert die Kondensation der gebildeten Produkte.

Beispiel 1.

Sowohl bei dem Verfahren der Formaldehydbereitung nach Loew-Tollens, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch., Jahrg. 19, S. 2133 als jenem des D. R. P. 55176 muß man einen Überschuß an Methylalkohol anwenden, um eine gute Ausbeute an Aldehyd, bezogen auf den verbrauchten Alkohol, zu erhalten. Den Praktikern ist dies recht wohl bekannt, die Patentschrift 106495 weist ebenfalls auf diesen Punkt hin und gibt weiter an, man könne diesen Überschuß vermeiden durch Beimengung von Stickstoff zur Luft. Der Stickstoff vergrößert aber nicht bloß unnötig das unkondensierbare Gasvolumen und erschwert damit die Kondensation des Aldehydes, sondern es hat sich auch gezeigt, daß sich damit der Methylalkoholüberschuß nicht vermeiden läßt, wenn man auf möglichst hohe Ausbeute zu sehen hat. Mischt man hingegen statt eines gasförmigen Verdünnungsmittels, wie Stickstoff oder Kohlensäure, Wasserdampf bei, so erreicht man den Zweck vollkommen. Die Reaktion:



ergibt zwar schon 1 Mol. Wasser, dies reicht aber noch nicht hin, den erwähnten günstigen Einfluß auszuüben. Auf die Kondensationsfähigkeit berechnet, beträgt dieses Molekül

rund 37,3 pCt Wasser; um nach der Abkühlung eine Formaldehydlösung von 40 pCt zu erhalten, kann man noch 22,7 pCt Wasser als Dampf den mit Luft gemengten Methylalkoholdämpfen beimengen, bevor man sie in den Erhitzungsraum leitet.

Zur praktischen Ausführung der Reaktion wird das Rippenrohr, das in der Mitteilung: „Eine einfache Kühl- und Heizvorrichtung für Fabrikgebrauch“, im Heft 2 des Jahrganges 1897 der „Chemischen Industrie“ beschrieben worden ist, innen mit gespanntem Wasserdampf geheizt, in etwa $\frac{2}{3}$ der Höhe gegen dasselbe eine Mischung aus 46 Gewichtsteilen Methylalkohol mit 10 Teilen Wasser gespritzt und unten in das äußere Mantelrohr, bei A, Luft eingeleitet, während „Verschluß“ bekommt. Das Methylalkohol-Wassergemisch verdampft vollständig an dem heißen Rippenrohre; reguliert man die Luftzuströmung dem Zuspritzen jener Mischung entsprechend, so entweicht oben aus dem Mantelrohre immer das für die teilweise Verbrennung richtige Gemenge aus Methylalkohol- und Wasserdampf mit Luft. Dieses Gemisch tritt nun zunächst in einen Verteiler, aus dem drei kurze horizontale Arme herausführen, welche je in ein vertikales Kupferrohr münden, in dem Kupferasbest auf einer starken, gelochten Kupferplatte in dünner Schicht lagert. Der Kupferasbest wird bei Beginn der Operation in jedem Rohre an einer die Wandung berührenden Stelle von außen mittelst einer Gebläselampe zum Glühen gebracht, die Glut breitet sich bald gleichmäßig über alle drei Flächen aus, unterhält sich durch die Verbrennungswärme und wird zeitweise durch über den Flächen befindliche Glimmerfenster beobachtet. Unterhalb der drei Erhitzungsräume vereinigen sich diese drei Rohre wieder zu einem, dieses mündet in einen Röhrenkühler, aus dem die kondensierte wässrige Formaldehydlösung in ein Sammelgefäß abläuft, während die nicht kondensierten Dämpfe und Gase einen kleinen, mit Bimssteinstücken gefüllten, von Wasser berieselten Turm durchstreichen, bevor sie ins Freie gelangen.

Beispiel 2.

1 Volumen eines zum größten Teil aus Methan bestehenden Naturgases wird mit 5 Volumen Luft und etwa 2 Volumen Wasserdampf gemischt, in ein rohrförmiges, einseitig geschlossenes, am geschlossenen Ende auf starke Glut erhitztes Gefäß so geleitet, daß das verhältnismäßig enge Zuleitungsrohr an der Stelle der größten Hitze mündet. Hier verbrennt das Methan zu Formaldehyd und Wasser. Die aus dem Erhitzungsraume abziehenden Dämpfe erwärmen die frisch durch das enge Mittelrohr zuströmenden, erstere gelangen hiernach in eine

Abkühlungseinrichtung, wo sich die wässrige Formaldehydlösung niederschlägt.

Beispiel 3.

Im „Handbuch der organischen Chemie“ von Beilstein, 3. Auflage, Bd. I, S. 112 findet sich folgende Angabe: „Überschüssiges Äthylen, mit Sauerstoff durch ein auf 400° erhitztes Rohr geleitet, liefert viel Trioxy-methylen“. Technisch ausnutzbar war diese Reaktion bis jetzt nicht, denn man hätte den ganzen Äthylenüberschuß verloren geben müssen. Nahm man aber nur die theoretischen Mengen an Äthylen und Luft oder Sauerstoff, so trat Explosion ein. Fügt man hingegen, was bis jetzt nicht geschah, letzterem Gemenge noch Wasserdampf bei, so kann alles Äthylen als Formaldehyd gewonnen werden. Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Erhitzungsraum aus einem Bündel enger Röhren zu bilden. Acetylen läßt sich mit Wasserstoff in Äthylen überführen und dann nach vorliegender Arbeitsweise in Formaldehyd. Ferner läßt sich das Äthylen aus Äthylalkohol — entweder nach dem Verfahren von G. S. Newth: Eintropfen in auf 200 bis 220° erhitzte Phosphorsäure, oder jenem von Wl. Ipatiew: Leiten der Äthylalkoholdämpfe über erhitztes Aluminiumoxyd — fast quantitativ gewinnen. Vorliegendes Verfahren ermöglicht daher, den Formaldehyd sowohl aus Äthylen als auch aus Äthylalkohol darzustellen.

Beispiel 4.

Über 300° siedendes Petroleumdestillat wird in einem Luftstrom, dem Wasserdampf beigemischt ist, zerstäubt, das Gemenge hiernach über glühendes Asbest geleitet, der mit feinverteiltem Kupferoxyd überzogen ist, und schließlich der Gasstrom in einer Kondensationsvorrichtung abgekühlt. Der Kupferasbest bleibt, bei richtiger Luft- und Dampfregulierung, ohne weitere äußere Wärmezufuhr im Glühen. Das aus dem Kühler fließende Kondensat reagiert stark sauer, die untere wässrige Schicht enthält Essigsäure und deren Homologen. Aus der obenauf schwimmenden Ölschicht läßt sich mit Sodalösung eine durch Mineralsäure daraus fällbare, bei 0° festwerdende organische Säure ausschütteln und hiernach mit Natriumbisulfatlösung ein ebenfalls festwerdender, nach Pfeffermünz riechender Aldehyd. Als Hauptmenge bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die bei 140° zu sieden beginnt, und von der bis 300° ungefähr die Hälfte überdestilliert. Vorliegende Arbeitsweise ermöglicht demnach, wie der sogenannte Cracking-Prozeß, hochsiedende Petroleumdestillate in niedriger siedende überzuführen.

Beispiel 5.

Bei der Fabrikation des Dimethylanilins aus Anilin, Methylalkohol und Schwefelsäure entweicht nach dem Abkühlen der Autoklaven beim Öffnen der Hähne ein Gas, das aus Methyläther besteht. Dieses Gas ließ man bis jetzt unbenutzt entweichen oder verbrannte es vollständig; durch teilweise Verbrennung läßt es sich vorteilhaft verwerten, nämlich in Formaldehyd überführen.

Auf Asbest wird Manganhydroxyd ausgefällt, gewaschen, getrocknet und in einem Rohre zum schwachen, kaum bemerkbaren Glühen erhitzt. Wie bei Beispiel 2 das Methan, wird hier der Methyläther mit der nötigen Luftmenge und Wasserdampf vermischt über den Manganasbest geleitet; nach Kondensation der Dämpfe erhält man eine wässrige Lösung von Formaldehyd.

Beispiel 6.

Ein Platindraht wird mit lose gesponnenen Fäden einer geeigneten Asbestsorte umwickelt, hierauf so hin und her gebogen, daß man nach kreuzweisem Durchziehen stärker gedrehter Asbestfäden eine runde, wie gewebt aussehende Platte erhält, welche den lichten Querschnitt eines Tonrohres auszufüllen vermag. Der Asbest wird mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammoniak getränkt, getrocknet, in das vertikale Tonrohr auf ein Porzellangitter — das auf vorstehenden Nasen ruht — gelegt, die Enden des Platindrahtes werden isoliert nach außen geführt und mit einer Elektrizitätsquelle verbunden, welche den Platindraht und von ihm aus den Asbest auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Das Tonrohr erhitzt man von außen auf etwa 500°, den Asbest zum schwachen Glühen und leitet nach dem Zersetzen des Ammoniumvanadates eine Mischung aus Anthracendampf, Luft und Wasserdampf hindurch. Das Erhitzungsrohr verlassend, tritt der Gas- und Dämpfstrom in einen größeren Raum, in dem ein Wasserregen die kondensierbaren Bestandteile verdichtet; abfiltriert bleibt Anthrachinon mit unverändertem Anthracen zurück, gemischt mit Oxydationsprodukten, welche aus den Nebenbestandteilen des Rohanthracens entstehen. Waschen mit Natronlauge enthaltendem Wasser entfernt die in Alkalien löslichen Anteile; durch Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub unter Luftabschluß geht hiernach das Anthrachinon als Oxanthranol in Lösung, aus der es nach dem Filtrieren durch Einleiten von Luft und Ansäuern sehr rein gewonnen wird. Auch das aus dem Filtrierrückstand des Oxanthranols wiedergewonnene Anthracen ist reiner als das Ausgangsmaterial, weil die Nebenbestandteile des Rohanthracens

leichter ganz verbrannt oder in Ätzalkalien lösliche Substanzen übergeführt werden, wenn die unvollständige Verbrennung unter den dafür geeignetsten Bedingungen — Luft- und Wasserdampfmenge, Temperatur, Schnelligkeit des Gasstromes — stattfindet. War dabei Phenanthrenchinon entstanden, so läßt sich dieses mit Natriumbisulfidlösung entfernen vor der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge.

Nach dem beschriebenen Verfahren können ferner gewonnen werden: Acetaldehyd und Essigsäure — je nach den Arbeitsbedingungen — aus Äthylalkohol, Carbazol aus Diphenylamin, Benzaldehyd aus Toluol, Diphenyl aus Benzol, Diphenylenoxyd aus Phenol, ein noch nicht näher untersuchter Alkohol, ein stechend riechender Aldehyd und eine bei 0° nicht festwerdende Säure aus bei 95 bis 100° siedendem Erdöldestillat.

Theoretisch ist es interessant, daß aus Naphthalin, ohne Kontaksubstanz, β -Naphthol entsteht; unter anderen Bedingungen bilden sich Kondensations- oder Oxydationsspaltungsprodukte. Diphenyl entsteht bekanntlich schon beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr, doch darf dabei nur sehr langsam gearbeitet werden; nach vorliegendem Verfahren kann man nicht bloß viel rascher eine bestimmte Benzolmenge durch die Erhitzungsstelle schicken, sondern es ist dies für gute Ausbeute sogar erforderlich. Ebenso verhält es sich beim Carbazol aus Diphenylamin.

Die in den Beispielen 1, 4, 5 und 6 angegebenen Reaktionen verlaufen bei richtiger Temperaturregulierung, Schnelligkeit des Gasstromes und Wasserdampfmenge in gleicher Weise, dagegen mit etwas geringeren Ausbeuten, wenn keine Kontaksubstanzen zugegen sind; andererseits kann auch in den Beispielen 2 und 3 mit Kontaksubstanzen gearbeitet werden. Als solche lassen sich verwenden: Pt, Ir, Ag, Pd, Ur, Vd, Mn, Cu, Fe, Co, Ni, Ce, Th, Ti, Di, W, ferner Bleioxyd für sich oder gemischt mit Aluminiumoxyd oder Kalk, welch letzterer Mischung gegebenenfalls noch etwas Pottasche beigegeben werden kann. Molybdänsäure und Thalliumoxyd sind zwar ebenfalls wirksam, sie verflüchtigen sich aber leicht und lassen sich nur schwierig wiedergewinnen. Arsen und Quecksilber sind gleichfalls als Kontaksubstanzen geeignet, sie verflüchtigen sich zwar auch, doch ihre Wiedergewinnung ist einfach. Bei Benutzung von Quecksilber verdampft man z. B. etwas davon im Gasstrom und leitet diesen nach Verlassen des Erhitzungsraumes und teilweiser Abkühlung über Rollen aus Kupfer- oder Golddrahtnetz, welche das Quecksilber unter Amalgambildung zurückhalten. Dreht man die Richtung des Gasstromes hierauf um und erhitzt diese Rollen, so wird das Quecksilber wieder mit durch den

Erhitzungsraum genommen und dahinter von kühleren Rollen gleicher Art aufgenommen.

Bei manchen dieser Reaktionen reicht die durch die teilweise Verbrennung erzeugte Wärme hin, um die erforderliche Temperatur zu unterhalten, bei anderen hingegen muß, trotz guter Wärmeisolation der Verbrennungsstelle und selbst Vorwärmen des Gastromes durch die abziehenden Dämpfe, doch noch von außen — wie oben im Beispiel 6 — Wärme zugeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung organischer Substanzen aus kohlenstoff- oder wasserstoffreicheren Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit oder ohne Kontaksubstanz zu erhitzende Gemisch von Ausgangsmaterial und Luft oder Sauerstoff mit Wasserdampf verdünnt.

Fr. P. 360785 vom 11. Oktober 1905. E. P. 21941 (1905) (Konvention vom 27. Oktober 1904).

No. 166357. (L. 18497.) KL. 12 o. DR. W. LANG IN EMS.

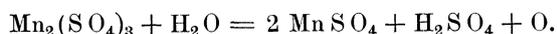
Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen.

Vom 3. August 1902.

Ausgelegt den 7. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Von den Verbindungen des Mangans haben bisher nur die höheren Oxydationsstufen, wie die Permanganate, Manganate und das Mangan-superoxyd, zu Oxydationszwecken Verwendung gefunden, nicht aber die Manganoxydderivate der allgemeinen Formel MnR_3 , obwohl auch deren oxydierende Eigenschaften bekannt sind (Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 5. Aufl., 4. Abt. [1889] S. 519). Dort ist zwar beschrieben, daß Manganisalze auf Alkohol oxydierend einwirken; es war aber nicht bekannt, daß man unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die Manganoxysalze mit Vorteil zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen verwenden kann, und daß sie hierfür den sonst gebräuchlichen Oxydationsmitteln, besonders auch den höheren Oxydationsstufen des Mangans, bedeutend überlegen sind. Auch in den Fällen nämlich, wo andere Oxydationsmittel entweder ganz versagen oder doch sehr schlechte Ausbeuten an Aldehyden oder Ketonen liefern, führen die Manganoxysalze meistens glatt zu diesen Körpern, weil im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln eine Weiteroxydation der Aldehyde oder Ketone nicht erfolgt. So läßt sich beispielsweise Methylalkohol nach vorliegendem Verfahren zu Formaldehyd oxydieren, während dies mit anderen Oxydationsmitteln nicht oder nur sehr unvollständig gelingt (Bernthsen's Lehrbuch der organ. Chemie, 6. Aufl., 1896, S. 144). Um Aldehyde oder Ketone aus Alkoholen durch Oxydation mit Hilfe von Manganoxysalzen zu erhalten, ist erforderlich, in saurer Lösung oder Suspension zu arbeiten und einen größeren Überschuß des Oxydationsmittels sowie die Anwendung höherer Temperatur zu vermeiden. Man erhält dann eine durchaus befriedigende Ausbeute an Aldehyd bezw. Keton.

Der Prozeß verläuft beispielsweise bei Verwendung von Manganisulfat nach der Gleichung:



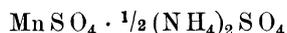
In gewissen Fällen treten mit Vorteil die Doppelsalze des Manganoxys an Stelle der einfachen Salze.

Einen ganz besonderen Wert gewinnt das vorliegende Verfahren dadurch, daß, wie sich gezeigt hat, die Manganisalze unter bestimmten Bedingungen leicht und glatt durch elektrolytische Oxydation von Manganosalzen erhalten werden können, und daß die Mangansalzsäuregemische sich leicht auf diesem Wege regenerieren lassen, so daß sie nur als Überträger des elektrolytischen Sauerstoffes dienen, man also mit derselben sauren Manganmischung beliebige Mengen Alkohole usw. oxydieren kann. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man den zu oxydierenden Körper gleich mit in das Elektrolysergefäß gibt, so daß das entstandene Manganisalz seinen Sauerstoff sofort an den zu oxydierenden Körper wieder abgibt. Für die technische Durchführung des Verfahrens ist auch die neue und überraschende Tatsache von Bedeutung, daß Manganoxysalze an der Kathode nicht der Reduktion unterliegen, man die Elektrolyse somit ohne Diaphragma ausführen kann. Auch ist es, wie sich weiter herausgestellt hat, für das Gelingen der Elektrolyse nicht notwendig, daß alles Manganisalz gelöst ist; rührt man während der Elektrolyse, so wird in dem Maße, als die Umwandlung von Oxydulsalz in Oxydsalz stattfindet, neues Oxydulsalz gelöst, bis schließlich letzteres völlig in Oxydsalz übergeführt ist.

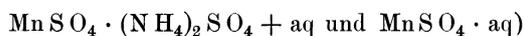
Ist z. B. bei Anwendung von Mangansulfat in Schwefelsäure diese wesentlich konzentrierter als 70 pCt, so geht die elektrolytische Oxydation nicht vonstatten, ist sie zu verdünnt, dann entstehen zugleich Braunstein und Übermangansäure; so sind die Arbeitsbedingungen des in der Patentschrift 117129 beschriebenen Verfahrens zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff derartig, daß sich Übermangansäure bildet, welche der den Sauerstoff übertragende Körper ist. Die Bildung dieser Säure ist aber bei vorliegendem Verfahren zu vermeiden, da die höheren Oxydationsstufen des Mangans zu heftig wirken.

Beispiel 1.

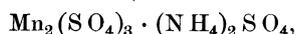
47,5 kg Manganammonsulfat der Formel



(dieses in der Literatur noch nicht erwähnte Salz wird aus heißer saurer Lösung mit überschüssigem Ammonsulfat erhalten und bildet gelbe wasserfreie Kristalle. Mit kaltem Wasser zerfällt es in



werden mit 42 kg Wasser und 80 kg 98prozentiger Schwefelsäure in einem verbleiten Gefäß mit Rührwerk der Elektrolyse unterworfen. Das Gefäß selbst kann als Anode dienen; die Kathode kann ebenfalls aus Blei bestehen. Die anodische Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie betrug z. B. 3,5 Ampère pro qcm. Nachdem eine Strommenge von 6000 Ampèrestunden durch den Apparat geschickt ist, ist das Mangan als Mangansalz vorhanden, und zwar als Ammoniummanganalaun



der zum größten Teil in sehr feiner Verteilung ausgeschieden ist. Dieses Salz von dunkelroter Farbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von braunem flockigen Manganoxyd. Mit der so erhaltenen Manganoxyd Mischung oxydiert man 4 kg Methylalkohol unter Kühlung, wobei das rote Oxydationsgemisch unter Bildung von Oxydulsalz vollkommen hell wird. Der Formaldehyd wird ausgetrieben und entweder absorbiert oder in anderer Weise gewonnen. Ausbeute 2,4 kg Formaldehyd. Die Manganmischung geht zur erneuten Elektrolyse zurück.

Beispiel 2.

Mit einer aus 47,5 kg Manganammonsulfat, 45 kg Wasser und 75 kg 98prozentiger Schwefelsäure elektrolytisch erhaltenen Manganoxyd Mischung werden, nachdem man noch 15 kg Wasser zugesetzt hat, 17 kg Menthol zur Reaktion gebracht. Die Temperatur ist tunlichst auf 30 bis 40° C zu halten. Das gebildete Menthon wird in bekannter Weise isoliert. Ausbeute 14 kg Menthon.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Körper mit Alkoholgruppen mit Mangansalzen oder deren Doppelsalzen in saurer Lösung oder Suspension behandelt unter Vermeidung eines größeren Überschusses an Oxydationsmitteln und einer höheren Temperatur.
2. Die Ausführung des in Anspruch 1 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß man dasselbe Mangansalzsäuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverbindung beliebige Mengen von Alkoholen oxydiert.

No. 170533. (B. 35263.) KL. 12 o. DR. J. BECKER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen.

Vom 22. September 1903.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 19. März 1906.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung des Verfahrens zur Erzeugung von Ketonen aus den entsprechenden fettsauren Salzen. Dieses Verfahren beruht auf der bekannten Zersetzung der fettsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Friedlaender. VIII.

Technische Anwendung finden aber nur die Salze des Kalkes, als der am billigsten zur Verfügung stehenden Base. Bei der Zersetzung der Kalksalze in der Hitze entsteht neben dem betr. Keton kohlen-saurer Kalk, und man hat bisher übersehen, daß das Verhalten des kohlen-

sauren Kalkes in der Hitze eine wesentliche Rolle bei der Darstellung von Ketonen, insbesondere des Acetons, spielt.

Die Zersetzung des essigsuren Kalkes beginnt zwar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur. Aber die technische Durchführung des Prozesses führt leicht zu höheren Temperaturen. Nun aber beginnt nach den bekannten Versuchen Le Chateliers die Dissoziation des kohlen-sauren Kalkes in Ätzkalk und Kohlensäure bereits bei 500°. Wenn also diese Temperatur bei der Acetondarstellung erreicht wird, so entsteht teilweise Ätzkalk. Dieser aber hat, wie eigene Versuche zeigten, eine besonders zerstörende Wirkung auf das gebildete Aceton und setzt die Ausbeute herab. Es hat sich gezeigt, daß das Aceton an sich im betr. Temperaturgebiet ziemlich beständig ist. Leitet man seine Dämpfe über erhitzte Glasperlen, Porzellanscherben, so erhält man einen kaum bestimm- baren Acetonverlust. Ja auch Marmorstücke, also kohlen-saurer Kalk, verhalten sich ebenso. Ätzkalk dagegen kondensiert, wenn er auch nur sekundenlang mit Acetondämpfen in Berührung ist, 10 bis 20 pCt davon. Für die Darstellung des Acetons ist es deshalb von der größten Bedeutung, die Entstehung von Ätzkalk zu verhindern. Dies kann in der Weise geschehen, daß man die Temperatur nicht zu hoch steigen läßt. Aber es ist infolge der schlechten Wärmeleitungs-fähigkeit des Acetates und des kohlen-sauren Kalkes sehr erschwert, Überhitzungen überall zu vermeiden. Außerdem ist die Durchführung des Verfahrens durch niedere Temperatur un-gemein verlangsamt.

Ein einfacheres und von der Arbeitstemperatur unabhängiges Mittel ist der Gegenstand des vorliegenden Verfahrens, das auf der Anschauung des Dissoziationsdrucks bei Salzen fußt. Bei einer bestimmten Temperatur ist die Kohlensäure bestrebt, mit bestimmtem Druck aus dem Kalk auszutreten, aber nur so lange, als jener Kohlensäuredruck in der Atmosphäre noch nicht erreicht ist. Ist dieser erreicht, so kann keine Zersetzung des Kalkes mehr vor sich gehen; befindet sich der Kalk von vornherein in einer Kohlensäureatmosphäre von größerem Partialdruck, so kann sich gar kein Ätzkalk bilden. Von diesem Verhalten macht nun das vorliegende Verfahren Gebrauch. Bei ihm führt man die Zersetzung des essigsuren bzw. fettsauren Kalkes in einen Strom von Gasen aus, die mindestens so viel Kohlen-säure enthalten, daß die Bildung von Ätzkalk auch bei lokalen Überhitzungen vermieden wird.

Dies Verfahren möchte vielleicht auf den ersten Blick nicht als neu erscheinen, insofern als das Arbeiten im Gasstrom schon von anderen Erfindern vorgeschlagen ist, so in der britischen

Patentschrift 23438/1894, in der amerikanischen Patentschrift 648389. Die Erfinder dieser Verfahren haben aber den besonderen Einfluß der Kohlensäure im besprochenen Sinne vollkommen verkannt. Gemäß der britischen Patentschrift bedient man sich des Generator-gases und Wassergases, deren wesentliche Bestandteile Kohlenoxyd bzw. Kohlenoxyd und Wasserstoff sind. Die amerikanische Patent-schrift legt nur auf die Verwendung von neutralen und indifferenten Gasen einen Wert (siehe Patentanspruch 11 und 12 der genannten Patentschrift). Die Kohlensäure ist aber kein neutrales Gas, und insbesondere beim vor-liegenden Verfahren kann und darf sie nicht als indifferentes Gas betrachtet werden, da sie eine ganz wesentliche und spezifisch chemische Wirkung ausübt. Vergleichende Versuche zeigen auch, daß diese Wirkung der Kohlensäure deutlich in der Höhe der Ausbeute zum Aus-druck kommt. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen das eine Mal in einem Strom von Kohlensäure, das andere Mal in einem Strom von reinem Stickstoff, so erhält man mit Kohlensäure 70 bis 80 pCt der theoretisch möglichen Ausbeute, im Stickstoffstrom aber nur 55 bis 65 pCt.

In der erwähnten amerikanischen Patent-schrift ist auch davon gesprochen, daß die bei der Acetondarstellung selbst entstehenden un-kondensierbaren Gase verwendet werden sollen. Diese sollten eigentlich bei rationellem Ver-fahren gar nicht entstehen. Aber gesetzt den Fall, sie entstehen in genügender Menge, so ist ihr Kohlensäuregehalt so gering, daß die Wirkung der Kohlensäure nur in geringem Maße zur Geltung kommen kann.

Dazu kommt ein zweites, und das ist ein weiterer Hauptpunkt des vorliegenden Ver-fahrens. Man ist bei der Neutralisation der Essigsäure mit Kalk gezwungen, einen Über-schuß an Kalk zu geben, um Verluste an Essigsäure zu vermeiden. Dieser Kalk wird natürlich in gleicher Weise, wie der etwa erst durch Dissoziation des kohlen-sauren Kalkes entstehende, seine acetonzerstörende Wirkung ausüben. Arbeitet man in einem Gasstrom und bringen die Gase wenig Kohlensäure, wie z. B. die oben erwähnten unkondensierbaren Nebenprodukte der Acetondarstellung, mit, so bindet der Ätzkalk diese Kohlensäure, und deren Wirkung ist wiederum beeinträchtigt. Hat man aber viel Kohlensäure, dann wird der Kalküberschuß neutralisiert und seine schädigende Wirkung unterbunden. Trotzdem bleibt aber immer noch genügend Kohlensäure, um das Entstehen von Ätzkalk während des Prozesses zu verhindern. Noch besser wird man natürlich derart arbeiten, daß man, ehe das Acetat zersetzt wird, es einer Neutralisation mit Kohlensäure unterwirft. Es sei noch be-

merkt, daß man gut tut, die Kohlensäure enthaltenden Gase möglichst trocken anzuwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung aliphatischer Ketone, insbesondere des Acetons, aus den entsprechenden fettsauren Calciumsalzen, dadurch

gekennzeichnet, daß man das verwendete Salz vollkommen neutralisiert und während des Prozesses die Entstehung von Ätzkalk verhindert, indem man in einem Strome von trockener Kohlensäure oder stark kohlenensäurehaltiger Gase die Zersetzung des fettsauren Kalkes vornimmt.

No. 175078. (K. 25276.) Kl. 12 o. **FILIPP KARASEFF IN ST. PETERSBURG.**

Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls.

Vom 15. Mai 1903.

Ausgelegt den 23. März 1905. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von Ketonöl wird entweder Fuselöl mittelst eines Gemisches von doppelchromsaurem Kali und Schwefelsäure bis zur Bildung von Fettsäuren oxydiert und hierauf werden die Calciumsalze der Fettsäuren einer trockenen Destillation unterworfen, oder Ketonöl wird durch Abdampfen des Auswaschwassers von Schafwolle hergestellt. Der dabei erhaltene trockene Rückstand enthält Ammoniumsalze der Fettsäuren, die in Calciumsalze derselben Säuren überführt werden, worauf diese Salze einer trockenen Destillation unterworfen werden. Es besteht schließlich noch ein drittes Verfahren zur Herstellung von Ketonöl (Patentschrift 94627), bei welchem bei der Destillation von rohem Aceton die über 70° siedenden Fraktionen entnommen und als Acetonöl bezeichnet werden, die nichts anderes als ein Gemisch von Ketonen darstellen. Diese bekannten Verfahren haben zunächst den Übelstand, daß das erlangte Ketonöl teuer wird, während bei den letztgenannten beiden Verfahren noch zu berücksichtigen ist, daß das zu ihrer Durchführung erforderliche Ausgangsmaterial nur in geringer Menge vorhanden ist. Namentlich das letztgenannte Verfahren zur Herstellung von Ketonöl hat für die Denaturierung von Spiritus eine größere Bedeutung gewonnen. Jedoch besitzt das mit dem gekennzeichneten Verfahren erzielte Produkt eine Reihe von Übelständen. Es werden nämlich, wie aus der in der Patentschrift 94627 veröffentlichten Tabelle hervorgeht, auch Ketone erzeugt, die bei mehr als 170° sieden. Nun ist aber durch verschiedene Gelehrte, beispielsweise durch Ernest Barillier und durch den russischen Prof. Kutscheroff nachgewiesen worden, daß derartig hochsiedende Ketone durch Anwendung von saurem schwefligsaurem Natrium sehr leicht aus dem Spiritus entfernt werden können, so daß letzterer renaturiert, also wieder trinkbar wird. Abgesehen

davon, enthalten die bekannten Ketonöle eine verhältnismäßig große Menge (etwa 10 pCt) Kohlenwasserstoff, wie Benzol und Stoffe der Paraffinreihe, welche nach Angaben von Barillier leicht entfernt werden können. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß hochsiedende Ketone in etwa 40 prozentigem Spiritus nicht löslich sind und z. B. von den Dochten der Spiritusglühlampen leicht zurückgehalten werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Darstellung von Ketonöl, welches die beschriebenen Übelstände der älteren Verfahren vermeidet, und zwar besteht dies Verfahren darin, daß stärke- und zuckerhaltige Stoffe durch saure Gärung in Gegenwart von kohlensaurem Calcium in Calciumsalze überführt werden, worauf diese einer trockenen Destillation unterworfen werden. Die Gewinnung von Calciumsalzen organischer Säuren durch saure Gärung von stärke- und zuckerhaltigen Stoffen bei Gegenwart von Calciumcarbonat ist zwar schon lange bekannt. Die Anwendung dieses Verfahrens bei der Herstellung von Ketonöl bietet aber so große Vorteile, daß hierin ein ganz unerwarteter neuer technischer Effekt zu erblicken ist. Die nach dem angedeuteten neuen Verfahren hergestellten Ketonöle besitzen eine schwachgelbe Farbe und einen ziemlich unangenehmen, aber nicht sehr starken Geruch. Als Denaturationsmittel für Spiritus kommt jedoch hauptsächlich in Betracht, daß das gemäß vorliegendem Verfahren erhaltene Ketonöl dem Spiritus einen außerordentlich brennenden Geschmack und einen höchst unangenehmen Beigeschmack verleiht, der mehrere Stunden anhält, so daß allein aus diesem Grunde die mißbräuchliche Benutzung eines derartig denaturierten Spiritus unmöglich erscheint. Aber auch der Renaturierung eines mit diesem Ketonöl denaturierten Spiritus setzen sich ganz wesentlich größere Schwierig-

keiten entgegen, als dies bei dem nach bekannten Verfahren hergestellten Ketonöl der Fall war. Es entstehen nämlich Ketone, welche nicht über 170° sieden, also die nachteiligen Eigenschaften hochsiedender Ketone, die eingangs erwähnt wurden, nicht besitzen, dagegen findet eine größere Ausbeute der für die Denaturation wertvollen, bei mittlerer Temperatur siedenden Ketone statt. Schließlich besitzen diese so hergestellten Ketonöle nur etwa 1 pCt Kohlenwasserstoffe, so daß auch die aus diesem Grunde bei den bekannten Verfahren mögliche teilweise Renaturation ganz wesentlich erschwert wird. Als besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung kommt noch hinzu, daß als Ausgangsmaterial Stoffe dienen, die überall in großer Menge vorhanden und die auch verhältnismäßig billig sind, so daß das Endprodukt dementsprechend wesentlich billiger ausfallen muß, als dies bei den bekannten Verfahren der Fall ist.

Zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens zwecks Darstellung von Ketonöl dienen als Ausgangsmaterial, wie schon erwähnt, entweder stärkehaltige Stoffe, wie z. B. Kartoffeln, Roggen, Weizen, Mais usw., zuckerhaltige Stoffe, wie Rüben und dergl., oder die bei der Zuckerfabrikation entstehenden Abfälle, z. B. Melasse, überhaupt alle diejenigen Stoffe, aus denen Äthylalkohol erhalten wird.

Das neue Verfahren besteht darin, daß man einen der genannten Stoffe der sauren Gärung in Gegenwart von kohlenstoffsaurem Calcium (Kreide) unterwirft. Bei der Gärung entstehen flüchtige Fettsäuren, hauptsächlich Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, sowie auch eine geringe Menge anderer Säuren derselben Reihe. Diese Säuren ergeben mit dem kohlenstoffsauren Calcium Calciumsalze. Das Ketonöl erhält man dadurch, daß man die erhaltenen Calciumsalze der Fettsäuren in üblicher Weise der trockenen Destillation unterwirft.

Das auf diese Weise erlangte Ketonöl läßt sich in folgende Fraktionen zerlegen:

8 pCt vom Siedepunkt	69 bis	81°
8 " " "	81 "	100°
8 " " "	100 "	110°
20 " " "	110 "	120°
16 " " "	120 "	130°
16 " " "	130 "	140°
20 " " "	140 "	150°
3 " " "	150 "	163°

Bei der Herstellung des Ketonöls kann man den in der erwähnten Weise hergestellten Calciumsalzen der Fettsäuren gleiche Teile Holzkalk, ein Nebenprodukt der Holzspiritfabrikation, beimischen.

Es entsteht dann ein Ketonöl, welches folgende Fraktionen ergibt:

4,8 pCt vom Siedepunkt	67 bis	69°
28,8 " " "	69 "	81°
16 " " "	81 "	100°
9,6 " " "	100 "	110°
14,4 " " "	110 "	120°
8 " " "	120 "	130°
6,4 " " "	130 "	140°
6,4 " " "	140 "	150°
1,6 " " "	150 "	160°
3,4 " " "	160 "	170°

Die bei dem bekannten Verfahren entstehenden hochsiedenden Ketone, die, wie eingangs nachgewiesen, für die Denaturation von Spiritus von zweifelhaftem Werte sind, fallen also hierbei vollkommen fort. Das Material für die saure Gärung nach vorliegendem Verfahren wird auf folgende Weise vorbereitet.

Die Kartoffel wird in bekannten Apparaten gedämpft, das Mehl der Kornprodukte und die Melasse werden mit Wasser bearbeitet unter Erwärmung bis 100° während einer halben Stunde. Die Zubereitung des Materiales für die saure Gärung wird überhaupt genau so ausgeführt wie in den Brennereien für die Maische. Die weitere Bearbeitung des zubereiteten Materiales geschieht in einem besonderen Bottich von derselben Konstruktion wie ein gewöhnlicher Maischbottich in den Brennereien. In den Bottich wird gepulvertes kohlenstoffsaures Calcium in der Quantität von 15 Pfund auf 40 Pfund Stärke oder 40 Pfund Zucker hinzugefügt. Selbstverständlich muß die im Ausgangsmaterial enthaltene Menge der Stärke oder des Zuckers nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden. Das Gemisch wird sorgfältig umgerührt und bis auf 40° abgekühlt. Hierauf werden Bakterien der sauren Gärung hinzugefügt. Die Maische wird vor einer Infektion mit andersartigen Bakterien mittelst gewöhnlicher Vorrichtungen geschützt, wie solche in den Hefenspiritfabriken gebraucht werden, und wird dann wieder umgerührt. Wenn als Gärungsmaterial eine Melasse dient, die keine Stickstoffverbindungen enthält, so werden $\frac{3}{4}$ Pfund guten Knochenmehles und 8 Pfund Salmiak auf je 4000 Pfund des in der Melasse enthaltenen Zuckers hinzugefügt. Während der ganzen Dauer der sauren Gärung wird die Temperatur auf 30 bis 40° erhalten und periodisch (alle 2 Stunden) eine Umrührung der Maische vorgenommen. Sollte infolge der energischen Tätigkeit der Bakterien die Temperatur über 40° steigen, so ist jedoch eine Abkühlung der Maische nicht notwendig. Der Gärungsprozeß erreicht sein Ende nach 6 bis 8 Tagen, je nach der Vollkommenheit der vorbereitenden Bearbeitung des Ausgangsmaterials. Die ausgegorene flüssige Masse wird in offenen Kesseln bis zur Trockenheit eingedampft, wobei jedoch die Temperatur nicht über 150°

gesteigert wird, zur Vermeidung einer Zersetzung der Calciumsalze der fetten Säuren. Der auf die Weise erhaltene trockene Rückstand, welcher gegen 90 pCt Calciumsalze der Fettsäuren und eine geringe Menge Cellulose und Stickstoffverbindungen enthält, wird dann einer trockenen Destillation in geeigneten Apparaten mit Rührwerk unterworfen. Das erhaltene Destillat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen, und einer oberen, welche ein Gemisch darstellt, hauptsächlich Ketonöl nebst geringen Mengen von basischem Öl und Destillationsprodukten der Cellulose enthaltend. Die obere Schicht wird abgenommen und zur Darstellung des Ketonöles in mehr oder weniger reinem Zustande einer einfachen Destillation mit einer Säure unterworfen. Die dazu nötige Menge der letzteren wird durch Titrierung des erhaltenen unreinen Ketonöles bestimmt.

Die Ausbeute an Ketonöl hängt natürlich von dem Stärke- bzw. Zuckergehalt der zur Verwendung kommenden Rohmaterialien ab. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei der sauren Gärung, gleichgültig ob Kartoffeln, Mais oder Melasse verwendet werden, gegenüber den theoretischen Berechnungen immer eine höhere Ausbeute erzielt wird, und zwar ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß sich in der Maische regelmäßig eine Mischung stickstoffhaltiger Stoffe befindet, die aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls der Wirkung der Bakterien unterliegt und die erhöhte Ausbeute verursacht. Aus 10 kg Rohmaterialien, beispielsweise Kartoffeln, welche 20 pCt Stärke enthalten, gewinnt man nach erfolgter Bearbeitung 1,6 kg trockene Rückstände, woraus man bei der trockenen Destillation dieser Rückstände etwa 500 ccm Ketonöl erhält, so daß die Ausbeute an Ketonöl aus stärkehaltigen Stoffen ungefähr 20 pCt der reinen Stärke entspricht.

Die Herstellung einer Kultur von Bakterien zur Durchführung der obenerwähnten sauren Gärung erfolgt zweckmäßig auf folgende Weise.

Auf gewöhnliches Heu wird heißes Wasser (50 bis 60°) aufgeossen, nach 15 Minuten gut umgerührt und sodann abgossen, die im Heu verbliebene Flüssigkeit wird unter Druck ausgepreßt und zur ersten hinzugefügt. Der auf diese Weise erhaltene Heuaufguß wird durch eine wenig dichte Leinwand filtriert, sodann während 10 bis 15 Minuten gekocht und hierauf bei einer Temperatur von 40° stehen gelassen, wobei die Öffnung des Gefäßes mit Watte zugedeckt ist. Nach 2 Tagen ist die in beschriebener Weise hergestellte Kultur der Bakterien der sauren Gärung zum Gebrauch fertig.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß zur Renaturation von 100 kg Spiritus, der

2 pCt des nach vorliegendem Verfahren hergestellten Ketonöles enthält, 600 kg Iselikohle erforderlich sind.

Eine Renaturation von mit 2 pCt Ketonöl versetztem Spiritus könnte in folgender Weise erfolgen: Der denaturierte Spiritus wird bis auf 40 pCt mit Wasser verdünnt und dieser verdünnte Spiritus in einem geeigneten Kolben einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Destillat wird in fünf Fraktionen zerlegt, welche alle die charakteristischen Reaktionen mit salzsaurem Phenylhydrazin zeigen. Jede Fraktion wurde darauf mit Wasser auf 40 pCt verdünnt und durch Iselikohle filtriert. Es wurde gefunden, daß zur vollen Renaturation von 100 kg Spiritus 600 kg Iselikohle notwendig sind. Des weiteren wurde versucht, die Reinigung von Spiritus mittelst sauren schwefligsauren Natriums mit folgender fraktionierten Destillation und Filtration durch Iselikohle zu bewirken. Bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Natrium wird keine Änderung an dem erwähnten Ergebnis erzielt.

Das nach dem vorliegenden Verfahren hergestellte Ketonöl eignet sich nicht nur in hervorragender Weise zur Denaturation von Spiritus, sondern kann auch für zahlreiche andere gewerbliche Zwecke Verwendung finden, wo dies bisher mit Rücksicht auf die eingangs geschilderten unangenehmen Eigenschaften des bekannten Ketonöles unmöglich war. So kann z. B. das nach dem neuen Verfahren hergestellte Ketonöl mit besonderem Vorteil zur Extraktion benutzt werden. Für diesen Zweck kam bisher entweder Aceton oder Petroläther in erster Linie in Betracht. Das bekannte Ketonöl konnte jedoch hierfür nicht benutzt werden, und zwar wegen der schon erwähnten nachteiligen Eigenschaften. Das neue Ketonöl kann als Extraktions- und Lösungsmittel überall dort Verwendung finden, wo reines Ketonöl von nicht zu hohem Siedepunkt notwendig ist. Mit Rücksicht auf den bei dem neuen Ketonöl vorhandenen, gegenüber dem bekannten Ketonöl bedeutend niedrigeren Siedepunkt und in weiterer Rücksicht auf die auf dem niedrigeren Siedepunkt beruhende Ersparnis an Heizmaterial bei der Destillation, die bei der Extraktion fast unumgänglich ist, ergeben sich ohne weiteres die in der Praxis festgestellten Vorteile. Ebenso ist dies ohne weiteres daraus verständlich, daß das neue Ketonöl fast gar keine Kohlenwasserstoffe enthält, während, wie schon ausgeführt, das bekannte Ketonöl nicht weniger als 10 pCt solcher Kohlenwasserstoffe enthält, was aber für die zu extrahierenden Stoffe in manchen Fällen nicht wünschenswert ist, da hierdurch leicht Stoffe in Lösung übergehen können, deren Lösung man gar nicht wünscht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus sowie für andere technische Zwecke geeigneten Ketonöls, dadurch gekennzeichnet, daß stärke- und zuckerhaltige Stoffe der sauren Gärung in Gegenwart von

kohlensaurem Calcium ausgesetzt werden, worauf man die dabei entstandenen Calciumsalze der fetten Säuren einer trockenen Destillation unterwirft.

Fr. P. 332310 vom 23. Mai 1903.

No. 181177. (B. 38989.) Kl. 12 o. HALVOR BREDA IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Herstellung eines als Lösungs- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches.

Vom 18. Januar 1905.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Den Gegenstand des vorliegenden Patentbesitzes bildet die Herstellung eines für technische Zwecke aller Art, insbesondere für Extraktions- und Denaturierungszwecke geeigneten Rohketongemisches, mit dessen Verwendung erhebliche technische Vorteile verknüpft sind.

Es wurde gefunden, daß die im folgenden zu beschreibenden Ketongemische vorzügliche Lösungsmittel für Fette, Wachsarten, Hart- und Weichharze sind, wobei je nach der Art des zu lösenden Materials verschiedene Fraktionen oder auch das Gesamtgemisch verwendet wird. Die niedriger siedenden Fraktionen mischen sich mit verdünntem Spiritus und sind daher als Denaturierungsmittel und für ähnliche Zwecke zu gebrauchen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Rohketongemisches dienen die aus den alkalischen Wäschen mancher Petroleumsorten, und zwar insbesondere des russischen Petroleums, durch Ansäuerung abzuscheidenden Petrol- oder Naphthensäuren. Hierbei kommen insbesondere als Ausgangsmaterial die Destillate des rohen Petroleums in ihren verschiedensten Fraktionen in Frage. Es soll bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, daß sich, beim russischen Petroleum wenigstens, die sauren Verbindungen offenbar durch Oxydation in den betreffenden Petroleumsorten auch nach der alkalischen Wäsche immer wieder bilden. Die aus diesen Laugen abgeschiedenen Naphthensäuren werden event. nach vorheriger Reinigung in ihre Kalksalze übergeführt und diese durch trockene Destillation event. unter Zusatz von essigsäurem Kalk in Ketone übergeführt. Das Vorkommen freier Fettsäuren in Petrolarten war bekannt. Man hat auch bereits Kalksalze der Naphthen- oder Petrolsäuren destilliert, allerdings mit Zusatz von Natronkalk, zum Zweck, aus den Naphthensäuren Kohlenwasserstoff zu gewinnen. Auch hat Wischin bereits vorgeschlagen, die natürlichen Naphthene (nicht Naphthensäuren) in cyclische Ketone überzuführen, um über diese Verbindungen zu Terpenen zu gelangen.

Indessen ist noch nicht die Wichtigkeit erkannt worden, welche durch die oben beschriebene Überführung des in sehr großen Mengen bei der Raffination des russischen Petroleums abfallenden Gemisches von Naphthensäuren, das bisher völlig wertlos für die große Industrie war, diesen Abfallprodukten erteilt wird. Denn das entstehende Ketongemisch hat gegenüber anderen Mitteln, wie sie insbesondere bei der Extraktion und bei der Denaturierung gebraucht werden, wie bereits erwähnt, erhebliche Vorteile. Zunächst ist die Lösungsfähigkeit für Fette eine ganz außerordentlich große und steigt bis zu einem gewissen Grade mit dem Molekulargewicht. Ferner sinkt, und das ist ebenfalls von großer Wichtigkeit, die Aufnahmefähigkeit für Salze und andere in Wasser lösliche Körper ebenfalls mit dem Steigen des Molekulargewichtes, so daß sich diese Gemische besonders in den mittleren und höheren Fraktionen ausgezeichnet zur Zerlegung von Gemischen aus Fetten, Seifen, Salzen usw. eignen bezw. deren Emulsionen glatt trennen.

Ein fernerer Vorteil ist die verhältnismäßig geringe Flüchtigkeit dieser Ketone, durch die es ermöglicht wird, mit geringen Verlusten zu arbeiten und das Lösungsmittel fast quantitativ wiederzugewinnen. Als Extraktionsmittel haben die oben beschriebenen Ketone noch den weiteren Vorteil, daß sie in ihren unteren und mittleren Fraktionen zur Gelatinierung bei der Extraktion nicht neigen und daß Gelatinierungen, welche bei der Verwendung höherer Fraktionen unter Umständen eintreten, durch den Zusatz niedriger Fraktionen leicht filtrierbar gemacht werden. Diese Möglichkeit, die Gelatinierung aufzuheben, ist bei anderen Extraktionsmitteln vollständig ausgeschlossen. Ferner sind die beschriebenen Ketone sehr geeignet für die Denaturierung von Spiritus. Einerseits mischen sie sich, und besonders in den entsprechenden Fraktionen, auch mit verdünntem Spiritus, andererseits teilen sie dem Spiritus einen derartig widerlichen

und dem Gaumen anhaftenden Geschmack mit, daß der Genuß von solchem Spiritus unmöglich ist. Eine Entfernung des Denaturierungsmittels aus dem Spiritus ist praktisch unmöglich, da selbst bei sehr starker Verdünnung, die Verwendung geeigneter Fraktionen vorausgesetzt, nur immer ein Teil des Denaturierungsmittels zum Ausfällen gebracht werden kann, ohne daß darum der zurückbleibende verdünnte Spiritus genießbar würde.

Zu bemerken ist noch, daß die besonders für die Denaturierung in Frage kommenden Fraktionen bis 150° einen durchaus nicht unangenehmen Geruch haben, so daß die Verwendung eines derartigen denaturierten Spiritus in der Industrie nicht durch einen anhaftenden üblen Geruch erschwert ist.

Die Naphthensäuren können vor ihrer Verwendung für die Ketondarstellung event. auch noch vorgereinigt werden. Der Erfolg ist eine größere Reinheit der Ketone, die in hellerer Farbe und reinerem Geruch zum Ausdruck kommt. Für eine Reihe von Verwendungsweisen, beispielsweise die oben beschriebene, wird ein wesentlicher Vorteil indes durch Vorreinigung nicht erzielt. Die Kalksalze der Naphthensäuren können für sich allein oder auch im Gemisch mit den Kalksalzen anderer Carbonsäuren destilliert werden, das letztere zu dem Zweck der Erniedrigung der Siedepunkte bzw. zur Erzielung großer Fraktionen leicht siedender Ketone, wie sie vorzugsweise für Lösungszwecke, bei denen das Lösungsmittel wiedergewonnen werden soll, Verwendung finden soll. Es wird also von der Menge der einzelnen Fraktionen aus dem Ketonrohgemisch abhängen, ob man für einen bestimmten Zweck mit oder ohne Zusatz anderer Kalksalze arbeitet. Will man, wie gesagt, vorzugsweise Ketone als wiederzugewinnende Lösungsmittel erzielen, so wird man beispielsweise unter Zusatz von essigsaurem Kalk arbeiten. Will man dagegen, wie beispielsweise in der Wachstumfabrikation, das wegen seiner Flüchtigkeit dort Schwierigkeiten bietende Aceton ersetzen, so verwendet man Ketone aus den naphthensauren Salzen allein. Im allgemeinen sind die reinen Naphthenketone feiner und aromatischer als die mit Zusatz fremder Salze hergestellten. Auch die Ketone aus Naphthensäuren allein variieren in ihren Siedepunkten erheblich. Je nachdem man die Abfallsäuren von der Raffination des Benzins und Brennpetroleums, die ein Gemisch von $C_7H_{12}O_2$ bis $C_{14}H_{26}O_2$ darstellen, oder Säuren von höherem Molekulargewicht, verarbeitet, erhält man niedrigere oder höher siedende Ketongemische.

In folgendem soll je ein Beispiel für ein Ketonrohgemisch ohne und mit Zusatz von essigsaurem Kalk gegeben werden.

Von 100 ccm eines nur aus Naphthensäuregemisch hergestellten Ketongemisches gingen über bei

65 bis	83° C	40 ccm,
83	„ 125° C	7 „
125	„ 150° C	8 „
150	„ 185° C	25 „
185	„ 205° C	10 „
205 und darüber		Rest.

Von 100 ccm eines Ketongemisches, das aus einem Gemisch von Calciumacetat und den Kalksalzen der rohen Naphthensäuren gewonnen war, gingen bei der fraktionierten Destillation über bei

54 bis	63° C	12,5 ccm,
63	„ 69,5° C	16,6 „
69,5	„ 78° C	11,0 „
78	„ 92° C	20,0 „
92	„ 96° C	7,7 „
96	„ 103° C	6,0 „
103	„ 158° C	16,0 „
158	„ 240° C	10,0 „

Für Extraktionszwecke kommen im wesentlichen die Fraktionen zwischen 65 bis 150° in Frage, für die Lösung von Kopal und anderen Hartharzen und dergl. die höher siedenden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines als Lösungs- und Denaturierungsmittel geeigneten Ketongemisches, dadurch gekennzeichnet, daß das aus den alkalischen Waschwässern geeigneter Petroleumsorten gewonnene Gemisch von Naphthensäuren in das Gemisch der entsprechenden Calciumsalze übergeführt und trocken destilliert wird.
2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der naphthensauren Calciumsalze in Mischung mit Calciumsalzen anderer Carbonsäuren, insbesondere mit essigsaurem Kalk destilliert wird.
3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgemisch der Naphthensäuren vor Überführung in die Kalkverbindungen durch Behandlung mit Oxydationsmitteln oder Destillation vorgereinigt wird.

No. 167137. (C. 12413.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK FLÖRSHEIM
DR. H. NOERDLINGER IN FLÖRSHEIM A/M.

Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren.

Vom 16. Januar 1904.

Ausgelegt den 4. September 1905. Erteilt den 27. November 1905.

Da es, wie Lewkowitsch vor kurzer Zeit erklärt hat, „noch nicht aufgeklärt ist, ob beim Blasen der Öle Hydratation oder Oxydation der Öle stattfindet“ (Chem. Zentralblatt 1903, Bd. II, S. 226), so kann es nicht wundernehmen, daß über die Beschaffenheit der als Nebenprodukte kaum beachteten flüchtigen Blaseprodukte der Öle, welche ihres lästigen Geruchs wegen zumeist ohne vorherige Kondensation direkt in die Feuerung geleitet und verbrannt werden, genaue Untersuchungen fehlen. Bisher ist nur festgestellt worden, daß diese flüchtigen Produkte Fettsäuren enthalten.

Die dem vorliegenden Verfahren zugrunde liegenden Untersuchungen haben nun ergeben:

1. daß die bei dem Blaseprozeß entstehenden flüchtigen Produkte außer aus Säuren zum großen Teile aus Alkoholen und Aldehyden bestehen, die — wie die Säuren — der Fettsäure angehören, und zwar sind es besonders die bisher ziemlich schwierig und kostspielig zu beschaffenden Derivate von mittlerem Kohlenstoffgehalt, etwa von C_6 ab aufwärts. Der Rest besteht aus geringen Mengen Estern, Kondensationsprodukten der Aldehyde und Metallsalzen der Säuren (letztere gebildet aus dem Metall der Destillationsgefäße und den Säuren des Destillates);

2. daß auffallenderweise die Siedepunkte des größten Teils der auf diese Weise gewonnenen Produkte wesentlich über der Temperatur liegen, bei der die Öle und Fette mit Luft behandelt worden sind.

Der technische Erfolg der vorliegenden Erfindung besteht nun in der durch die oben erwähnten Untersuchungen ermöglichten Verwendung der beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff und ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten Ölen oder Fetten entweichenden flüchtigen Destillate bzw. Kondensate zur Gewinnung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren für wissenschaftliche und gewerbliche Zwecke.

Die Gewinnung und Trennung dieser Derivate kann nach den üblichen Verfahren bewerkstelligt werden.

Beispiel.

Zur Verarbeitung gelangten

1. Blasedestillate, die folgendermaßen erhalten worden waren:

Rizinöl wurde in einem eisernen Kessel mit direkter Feuerung auf 160° unter Einleiten

eines Luftstromes erwärmt. Sodann wurde die Feuerung entfernt, da Selbsterwärmung eintrat, die sich bis 220° steigerte. Die während des Prozesses übergelassenen Dämpfe wurden kondensiert.

Diese Kondensate nun, die teils aus Wasser, teils aus Öl bestehen, werden voneinander getrennt. Im wässrigen Teil sind noch geringe Mengen der öligen Bestandteile gelöst, welche durch Aussalzen oder Extraktion gewonnen werden können.

Der ölige Teil wird wie folgt behandelt:

10 kg öliges Destillat werden mit 10 kg käuflicher Natriumbisulfidlösung von spezifischem Gewicht 1,325 geschüttelt. In die entstehende schleimige Masse wird dann, nachdem noch 2 kg Benzin hinzugegeben worden sind, so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Masse sich in zwei klare Schichten getrennt hat, die sodann gesondert behandelt werden.

a) Die Benzinlösung wird mit 4 kg Natronlauge von 10 pCt Na OH ausgeschüttelt und die so erhaltenen Natronsalze der Fettsäuren mit Salzsäure zersetzt.

Es werden erhalten etwa 1 kg Fettsäure, die durch fraktionierte Destillation in 0,2 kg Normal-Caprinsäure, Sdp. 200 bis 205° , und 0,8 kg Normal-Heptylsäure, Sdp. 200 bis 225° , getrennt werden.

Aus der Benzinlösung werden nach Entfernung des Benzins und Destillation mit Wasserdampf etwa 2,5 kg Alkohol gewonnen, die durch fraktionierte Destillation nahezu gleiche Gewichtsmengen von sek. Heptylalkohol, Sdp. 165 bis 169° , und sek. Octylalkohol, Sdp. 179 bis 180° , ergeben.

b) Die Bisulfidlösung wird mit Natriumkarbonat neutralisiert und sodann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei etwa 3 kg Önanthol vom Sdp. 150 bis 160° erhalten werden.

2. Kondensate aus den beim Blasen von Rüböl entstandenen Dämpfen:

Die ebenfalls aus einer wässrigen und einer öligen Schicht bestehenden Kondensate werden getrennt und der ölige Teil der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dabei wurden erhalten: 12 kg Destillat, welche mit verdünnter Natronlauge entsäuert wurden und dabei nach dem Ansäuern 1,5 kg Fettsäure vom Sdp. 195 bis 250° , also von der Capronsäure aufwärts ergaben.

Der von den Fettsäuren befreite Rückstand wurde mit Natriumbisulfid zwecks Bindung der

Aldehyde geschüttelt, und aus der dabei entstehenden Emulsion wurden 2 kg Alkohol durch Ausschütteln mit Benzin gewonnen, Sdp. 150° und höher, also von C₆ ab aufwärts.

Die Bisulfidlösung, mit Soda behandelt, ergab 3 kg Aldehyde vom Sdp. 150° und höher, also vom Önanthol ab aufwärts.

3. Kondensate aus den beim Blasen von Leinöl entstehenden Dämpfen:

Der vom Wasser getrennte ölige Teil wurde, wie unter 1 angegeben, behandelt, dabei ergaben 20 kg des öligen Kondensats 2,5 kg Fettsäure, Sdp. 190° und höher, 5 kg Alkohol (und Ester), Sdp. 150° und höher, 1 kg Aldehyde, Sdp. 150° und höher.

Von den auf diese oder andere Weise getrennten Aldehyden, Alkoholen und Säuren besitzen insbesondere die Alkohole Bedeutung,

da sie selbst angenehmen Geruch besitzen und mit Säuren angenehm riechende Ester zu bilden vermögen.

Die Aldehyde, Alkohole und Säuren sind ausgedehnter Verwendung, z. B. für pharmazeutische, kosmetische und wissenschaftliche Zwecke, als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer chemischer Verbindungen u. a. m., fähig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme aus fetten Ölen oder Fetten entstehenden flüchtigen Produkte einem der für die Reindarstellung von Aldehyden, Alkoholen und Säuren bekannten Verfahren unterwirft.

No. 165280. (F. 17323.) KL. 12 o. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden.

Vom 26. Februar 1903.

Ausgelegt den 11. Januar 1904. — Erteilt den 25. September 1905.

Die Darstellung und Anwendung von Hydrosulfiten hat vermöge der außerordentlich kräftigen Reduktionswirkung dieser Körper eine sehr große Bedeutung in der Indigofärberei und in der Druckerei gefunden. Der allgemeinen Anwendung der Hydrosulfite stand aber bis jetzt ihre schwierige Herstellung sowie ihre verhältnismäßig große Zersetzlichkeit entgegen, und es wurden in der Absicht, haltbare Hydrosulfite zu erzeugen, vielfache Versuche angestellt, die zu einer Reihe von Patentanmeldungen geführt haben.

Aber alle diese zum Teil schon patentierten Verfahren haben noch nicht das gewünschte Ergebnis — ein genügend haltbares Hydrosulfit von großer Reduktionskraft — ergeben.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß durch Einwirkung von Aldehyden, deren Derivaten und analogen Verbindungen auf hydroschweflige Säure, deren Salze und Doppelsalze der Alkalien, alkalischen Erden und der Metalle unter Wärmeentwicklung neue, bis jetzt noch nicht bekannte Verbindungen entstehen.

Diese neuen Verbindungen besitzen die sehr merkwürdige und wertvolle Eigenschaft, unter gewöhnlichen Umständen nach außen hin ihre reduzierenden Eigenschaften nicht zum Ausdruck zu bringen, sondern sich wie indifferentere Körper zu verhalten.

Während Hydrosulfit, wie bekannt, schon in der Kälte sehr stark reduzierende Wirkungen

auf Indigosulfosäure, ammoniakalische Kupferlösung usw. ausübt, zeigen die neuen Verbindungen unter diesen Umständen keine Einwirkung.

Aus diesem Grunde gelingt es auch nicht, das Hydrosulfit in diesen Verbindungen durch die übliche Methode der Titration mittelst Indigocarmin nachzuweisen und zu bestimmen. Es scheint vielmehr, als ob durch Einwirkung der Aldehyde auf Hydrosulfit letzteres zerstört worden wäre.

Nichtsdestoweniger aber ist die hydroschweflige Säure mit all ihren charakteristischen Eigenschaften in diesen neuen Verbindungen im latenten Zustande vorhanden.

Am geeignetsten zeigen sich die Verbindungen von Zink und Natrium- oder Calciumhydrosulfit mit Formaldehyd; doch ergaben auch andere gesättigte Aldehyde, z. B. Acetaldehyd oder Benzaldehyd, Verbindungen, welche besonders im trockenen Zustande von befriedigender Haltbarkeit sind.

Lieben und Zeisel haben schon einmal (Monatshefte für Chemie 4, S. 21/22) die Bisulfidverbindung des Methylacroleins der Einwirkung von Reduktionsmitteln unterworfen, haben jedoch nur eine große Stabilität jener Verbindung festgestellt. Diese ist vermutlich bedingt durch die ungesättigte Natur des Methylacroleins. Bei dem vorliegenden Verfahren werden solche ungesättigte Aldehyde nicht verwendet.

Die neuen Hydrosulfitverbindungen sind nicht nur in der Kälte haltbar, sondern sie sind auch gegen die Einwirkung der Wärme in der Weise unempfindlich, daß man ihre Lösungen im Vakuum unzersetzt bis zur Trockne eindampfen kann. Bei höherer Temperatur, z. B. beim Dämpfen, zerlegen sich diese Körper in glatter Weise in ihre Komponenten, und dann kommt die kräftige Reduktionswirkung des Hydrosulfits voll zur Geltung. Um bei Anwendung der Doppelverbindung des Zinkhydrosulfits eine schnellere Wirkung zu erzielen, empfiehlt sich eine Beigabe von Natriumsalzen (z. B. Chlornatrium), wobei die reaktionsträgere Zinkverbindung bei höherer Temperatur in die schneller wirkende Natriumverbindung umgewandelt wird. Die hydroschweflige Säure kann aus den neuen Doppelverbindungen auch noch durch Einwirkung von Substanzen, welche zu der Aldehydkomponente, z. B. dem Formaldehyd, eine größere Affinität wie letztere zu Hydrosulfit besitzen, frei gemacht werden.

Als vorzüglich geeignet haben sich für diesen Zweck die Bisulfite erwiesen. Die Umsetzung bzw. Rückbildung des Hydrosulfits tritt in diesem Falle schon in der Kälte in wäßriger Lösung in nahezu quantitativer Ausbeute ein.

Zur Darstellung der in Rede stehenden Hydrosulfitdoppelverbindungen kann man folgende Wege einschlagen, und zwar:

1. indem man von schon gebildeten Hydrosulfiten ausgeht und auf diese Aldehyde in genügender event. auch überschüssiger Menge einwirken läßt, oder

2. auf Bisulfitverbindungen von Aldehyden Zinkstaub und Säuren bzw. letztere in ihrer Wirkung ersetzende Körper in der zur Reduktion des Bisulfits erforderlichen Menge zur Einwirkung bringt.

Beispiele:

I. 690 g Natriumhydrosulfit (50 g entsprechend 37 g Indigotin) werden mit 310 g Formaldehyd (40 pCt) vermischt. Es findet unter Lösung eine kräftige Einwirkung beider Substanzen aufeinander statt, welche sich durch eine lebhaftere Wärmeentwicklung zu erkennen gibt.

Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches scheidet sich der neue Körper reichlich in Form kleiner, weißer, in Wasser leicht löslicher Kristallnadeln ab. Durch Eindampfen (vorteilhaft im Vakuum) kann der Körper in fester, sofort gebrauchsfähiger Form erhalten werden.

II. Man stellt folgende drei Mischungen her:

- a) 200 g Natriumbisulfid 38° Bé., 120 g Eis;
- b) 20 g Schwefelsäure, 10 g Wasser;
- c) 20 g Schwefelsäure 52° Bé., 60 g Wasser, 60 g Eis.

b) und c) werden gleichzeitig unter Rühren in a) eingetragen. Die Endtemperatur soll nicht über 10° C. steigen. Dann rührt man, läßt absitzen, salzt das Filtrat mit Kochsalz aus und preßt ab. Man erhält 53 g Preßkuchen, den man mit 16 g Formaldehyd (40 pCt) versetzt. Es findet hierbei schwache Erwärmung statt. Der erhaltene Kristallbrei wird im Vakuum getrocknet.

III. 100 g Natriumhydrosulfit fest (Titer entsprechend 87 g Indigo) werden versetzt mit einem Gemische von 120 g Formaldehyd (40 pCt) und 100 g Salzsäure 20° Bé. Unter Erwärmen entsteht die Formaldehydverbindung als Kristallbrei. Das Präparat enthält Natrium.

IV. Zu 160 g festem Natriumhydrosulfit (100 g = 90 g Indigotin) gibt man 150 g Acetaldehyd. Es findet Erwärmung statt. Beim Stehen kristallisiert die Acetaldehydverbindung aus in Form weißer Kristalle, welche, am Tonteller getrocknet, gute Haltbarkeit aufweisen.

V. Man arbeitet wie im Beispiel IV, aber unter Verwendung von 357 g Benzaldehyd. Man erhält ebenfalls eine wohl kristallisierte, im trockenen Zustande haltbare Substanz.

VI. (Aus Formaldehydbisulfid.) 500 g Natriumbisulfid 38° Bé. werden mit 260 g Formaldehyd (40 pCt) vermischt. Es bildet sich unter freiwilliger Erwärmung die bekannte Formaldehydbisulfidverbindung.

Zu 580 g Formaldehydbisulfidverbindung gibt man portionsweise 50 g Zinkstaub und 75 g Schwefelsäure 52° Bé., welche man am besten unter Rühren durch ein Rohr unter dem Spiegel der Flüssigkeit einfließen läßt. Es tritt kaum eine Erwärmung ein. Man läßt noch drei Stunden absitzen und erhält die haltbare Formaldehydverbindung durch Abfiltrieren.

VII. Auf 210 g Natriumbisulfid 38° Bé. läßt man 180 g Acetaldehyd einwirken, rührt 50 g Zinkstaub und 210 g Natriumbisulfid 38° Bé. und hierauf 75 g Schwefelsäure 52° Bé. unter Kühlung ein. Durch Absitzenlassen, Auswaschen, Filtrieren und Abpressen kann dann die neue Aldehydhydrosulfitverbindung in Form eines Breies erhalten werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen der hydroschwefligen Säure mit Aldehyden, darin bestehend, daß man gesättigte Aldehyde in solchen Mengen auf die Salze und Doppelsalze der hydroschwefligen Säure bei Ausschluß oder in Gegenwart von die hydroschweflige Säure freimachenden Säuren einwirken läßt, daß das Produkt in der Kälte Indigolösung nicht reduziert.
2. Abänderung des durch Anspruch I geschützten Verfahrens, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Bisulfitverbindungen der gesättigten Aldehyde mit Zinkstaub und Bisulfit, wobei der Zinkstaub in einer zur Reduktion des vorhandenen freien und gebundenen Bisulfits ausreichenden Menge angewendet wird, oder mit Zinkstaub und Säuren behandelt.

Die Vorgeschichte dieses Patentes ist folgende: Ein Zusatz von Formaldehyd zu Bisulfit-Zinkstaub enthaltenden Druckmassen, um sie haltbarer zu machen, wurde zuerst in einer November 1901 von den Farbwerken vorm Meister Lucius & Brüning herausgegebenen Broschüre empfohlen. C. Kurz beschrieb in einem pli cacheté (No. 1357) vom 1. Dezember 1902 die Herstellung einer haltbaren Druckmasse aus festem Hydrosulfit (B. A. S. F.) und Formaldehyd zum Ätzen von fertigem p-Nitranilinrot usw. Das Verdienst (unabhängig hiervon), die Bildung einer definierten Hydrosulfit-Formaldehydverbindung, ihre Wirkungsweise und ihr Verhalten beobachtet zu

haben, gebührt der Firma F. Zündel in Moskau, deren Chemiker Schwartz, Baumann, Therman und Sünder ihre Beobachtungen in einem pli cacheté (No. 1361) vom 15. Dezember 1902 niederlegten. Vergl. hierüber Henri Schmid, Bull. soc. industr. Mulh. 1904, S. 55.

Von ausländischen Patenten sind zu nennen L. Descamps Fr. P. 337530 vom 23. Februar 1903. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning E. P. 5867 (1903)

Die Darstellung basischer Zink-Formaldehydhydrosulfitverbindungen wurde von Emil A. Fourniaux (Hermann A. Metz) in A. P. 872124 vom 30. März 1905 814031, 814032 vom 8. Mai resp. 14. Juli 1905 beschrieben.

Hydrosulfit-Formaldehyd von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ wird von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning als Hydrosulfit NF, von L. Cassella & Co. als Hyraldit in den Handel gebracht.

Bezüglich näherer wissenschaftlicher Angaben über diese und die folgenden Hydrosulfit- und Sulfoxylderivate vergl. namentlich A. Bernthsen Ber. 38, 1048 ff.

No. 162875. (F. 18448.) KL 12o. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen.

Vom 27. Januar 1904.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 10. Juli 1905.

Es ist bekannt, daß Hydrosulfite sich mit aliphatischen Aldehyden, z. B. Formaldehyd, vereinigen, und daß so Verbindungen entstehen, in welchen die praktisch wichtige Eigenschaft der Hydrosulfite, nämlich deren Reduktionswirkung, noch erhalten ist, die aber zugleich vor den Hydrosulfiten die wertvolle Eigenschaft voraus haben, bedeutend haltbarer als diese zu sein.

Nun wurde gefunden, daß auch andere Verbindungen als Aldehyde, nämlich die einfachen Ketone, Aceton und Methyläthylketon, sich mit Hydrosulfiten vereinigen, daß aber mit diesen nur dann beständige Präparate erhalten werden, wenn zugleich Alkali vorhanden ist. Die neuen haltbaren Hydrosulfite werden also erkalten, wenn man Hydrosulfite in Gegenwart von Alkali mit den genannten Ketonen zusammenbringt; am vorteilhaftesten verwendet man gleichzeitig Natronlauge und Ammoniak.

Nach dem Verfahren der Patentschrift 138093 wird die Beständigkeit fester wasserfreier Hydrosulfite erhöht durch die Gegenwart von Aceton. Nach einem Zitat von Binz (Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1904, Seite 22) erzielt man auch in mit Zinkstaub und Bisulfit — durch deren Wechselwirkung Hydrosulfit gebildet wird — hergestellten Druckfarben deren größere Haltbarkeit durch Zusatz von Formaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton.

Aus keiner dieser Angaben ist indes die neue wichtige Tatsache zu entnehmen, daß, um ein Dauerpräparat aus Hydrosulfiten mittelst Aceton zu gewinnen, die Anwesenheit von Ätzkali notwendig ist. Die nach der Patentschrift 138093 mit Aceton versetzten Hydrosulfite müssen vor Luftzutritt bewahrt bleiben, um Zersetzung zu vermeiden, und in den erwähnten Druckfarben ist die durch Aceton erreichte Haltbarkeit doch nur so groß, daß eine baldige Verwendung der Druckfarben immerhin zur Erzielung eines sicheren Resultates beim Drucken notwendig ist.

Das nach dem neuen Verfahren dargestellte Acetonhydrosulfit dagegen verträgt eine Temperatur von 50° oder mehrwöchentliches Stehen in der Wärme, ohne bedeutende Abnahme seines Wirkungswertes zu erleiden; es hält also Bedingungen aus, bei denen die besten bisher bekannten Hydrosulfitpräparate unbedingt schneller Zersetzung anheimfallen.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

Beispiel 1.

Zu 1 l Natriumhydrosulfitlösung, enthaltend etwa 13 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, gibt man 100 ccm Aceton, 100 ccm Natronlauge 40° Bé. und 200 ccm Ammoniak von 35 pCt. Es findet spontane Reaktion statt unter Temperaturerhöhung, und nach kurzer Zeit erhält man

eine Lösung, die sich von der ursprünglichen Hydrosulfitlösung dadurch unterscheidet, daß sie Indigosulfosäurelösung nur langsam in der Kälte, dagegen schneller in der Wärme reduziert. Diese Eigenschaft findet ihre Erklärung in der Annahme, daß eine Vereinigung des Acetons mit Hydrosulfit stattgefunden hat und beim Erwärmen wieder allmählich Spaltung eintritt. Die Lösung läßt sich auch bei niedriger Temperatur im Vakuum eindampfen, und es wird dann das Acetonhydrosulfit in fester Form erhalten; auch dies feste Präparat, das nach freiem Ammoniak riecht, zeichnet sich durch sehr große Haltbarkeit aus.

Beispiel 2.

Im Verfahren des vorstehenden Beispiels kann das Aceton durch die gleiche Menge Methyläthylketon ersetzt werden, ohne daß in den charakteristischen Eigenschaften des entstehenden Produktes eine Änderung zu bemerken wäre.

Unterbleibt der in dem Beispiel angegebene Zusatz von Ammoniak, so wird ein gleiches Produkt erhalten, dessen Haltbarkeit nicht so gut ist wie die des ammoniakhaltigen, dessen Haltbarkeit jedoch bedeutend größer ist als diejenige einer Hydrosulfitlösung, die an Stelle von Alkali und Aceton (Äthylmethylketon) nur eine dieser Verbindungen enthält.

Beispiel 3.

Man versetzt 1 l Natriumhydrosulfitlösung (etwa 13 pCt Natriumhydrosulfit enthaltend) mit 120 ccm Natronlauge von 40° Bé. und fügt 100 ccm Aceton hinzu.

Die so erhaltene Lösung kann durch Eindampfen, am besten im Vakuum, zur Trockne gebracht werden, ohne Einbuße in dem Reduktionswert zu erleiden, und das wiedergelöste Produkt wie auch die ursprüngliche Lösung reduziert Indigosulfosäure nur langsam in der Kälte, dagegen schneller in der Wärme.

Auch die so gewonnene Hydrosulfitlösung ist viel besser haltbar als eine solche, die nur mit Natronlauge oder nur mit Aceton versetzt wurde, wenschon sie nicht die Haltbarkeit des Präparates zeigt, welches nach Beispiel 1 erhalten wird, und das außer Natronlauge und Aceton auch Ammoniak enthält.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung haltbarer Verbindungen aus Hydrosulfiten und Ketonen, darin bestehend, daß man Hydrosulfite mit oder ohne Ammoniak in Gegenwart von Alkalien mit Aceton oder Methyläthylketon zusammenbringt.

Fr. P. 349235 vom 14. März 1904

No. 165808. (F. 19658.) Kl. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen.

Zusatz zum Patente 162875 vom 27. Januar 1904.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 9. Oktober 1905.

Das durch Patent 162875 geschützte Verfahren zur Darstellung haltbarer Hydrosulfitpräparate besteht darin, daß man Hydrosulfite in Gegenwart von Alkalien mit Ketonen zusammenbringt. Die ätzalkalischen und namentlich die zugleich mit Ammoniak versetzten Lösungen von Ketonhydrosulfiten sind als solche beständig, und sie lassen sich auch eindampfen. Diese Ketonhydrosulfitpräparate sind wie die Aldehydhydrosulfite für Küpenfärbungen nicht direkt verwendbar; für solchen Zweck müssen sie z. B. mit Bisulfit versetzt werden, damit das Hydrosulfit zur Wirkung gelangen kann.

Es wurde nun gefunden, daß man ein direkt zum Färben in der Küpe verwendbares Präparat erhält, das auch relativ beständig ist, indem man Alkalihydrosulfit mit Aceton oder Äthylmethylketon und Ammoniak versetzt und

die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft.

In dem Verfahren der Patentschrift 138093 wird ebenfalls Aceton benutzt, um aus ihren Lösungen gefällte feste Hydrosulfite haltbar zu machen; das Verfahren besteht darin, daß die aus ihren Lösungen abgeschiedenen festen Salze mittelst mit Wasser mischbarer Flüssigkeiten, z. B. Aceton, zunächst von ihren Mutterlauge befreit und darauf mit solchen Flüssigkeiten zu einer Paste angeteigt werden. Die so erhältlichen Pasten sind luftempfindlich, die Patentschrift gibt deshalb an, daß die Paste in verschleißbare Gefäße zu bringen ist.

Weiter ist an einer anderen Stelle (Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, 1904, S. 22) das Zumischen von Aceton zu einer Bisulfit-Zinkstaubätzpaste erwähnt.

Diesem Verfahren gegenüber ist das hier beschriebene Verfahren neu, da es sich um die Herstellung eines trockenen luftbeständigen Präparates durch Eindampfen einer mit Aceton bezw. Äthylmethylketon und Ammoniak versetzten Hydrosulfitlösung handelt.

Beispiel:

1 l einer Natriumhydrosulfitlösung, etwa 12 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthaltend, versetzt man mit 100 ccm Aceton sowie 200 ccm Ammoniak und verdampft im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockene. Das entstehende Präparat ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches Produkt, das beständiger als Natriumhydrosulfit ist und wie dieses Indigosulfosäure schon in der Kälte reduziert.

Ein wie beschrieben hergestelltes Präparat enthält beispielsweise 12,6 pCt Aceton, 4,2 pCt Ammoniak, und sein Reduktionswert entspricht einem Gehalt von 51,2 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 162875 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalihydrosulfite mit Ammoniak und Aceton oder Äthylmethylketon bei Abwesenheit von freiem Alkali versetzt und sodann im Vakuum zur Trockene verdampft.

Fr. P. 360620 vom 4. Dezember 1905.

PATENTANMELDUNG C. 13010. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.

Vom 14. September 1904.

Ausgelegt den 4. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, darin bestehend, daß man auf ein Gemisch äquivalenter Mengen eines Aldehydes und Zinkstaub oder

Eisen schweflige Säure bis zum Verschwinden der Metalle d. h. die äquimolekulare Menge wirken läßt.

Fr. P. 360306 vom 11. Dezember 1905.

PATENTANMELDUNG C. 13311. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.

Zusatz zur Anmeldung C. 13010.

Vom 16. Januar 1905.

Ausgelegt den 4. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Anmeldung C. 13010 IV/12 o geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Ge-

winnung leicht löslicher Zinksalze bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Gemische von Aldehyden mit Zinkstaub in Gegenwart von Wasser auf 1 Äquivalent Zinkstaub 2 Äquivalente Aldehyd anwendet.

PATENTANMELDUNG C. 13572. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure.*Zusatz zur Anmeldung C. 13010.*

Vom 17. März 1905.

Ausgelegt den 4. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Anmeldung C 13010 IV/12 o geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von Aldehyden mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man bei gleich-

bleibender Zinkstaubmenge die untereinander äquivalent zu haltenden Mengen Aldehyd und schweflige Säure in der Grenze von 1 bis 2 Äquivalenten, bezogen auf die Zinkstaubmenge, anwendet.

PATENTANSPRUCH C. 14169. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren Formaldehydalkalisulfoxylaten in losen Kristallen aus der wäßrigen Lösung der Salze.

Vom 12. Dezember 1905.

Ausgelegt den 31. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von haltbaren Formaldehydalkalisulfoxylaten in losen Kristallen aus der wäßrigen Lösung der Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem durch Konzentration der wäßrigen Lösung im hohen

Vakuum entstehenden Kristallbrei in der Wärme die festen Bestandteile von den flüssigen auf mechanischem Wege trennt.

Fr. P. 366867 vom 5. Juni 1906.

PATENTANMELDUNG M. 273 3. KL. 12 o. MATIAS MUNTADES IN BARCELONA.

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Hydrosulfitpräparates aus Formaldehydbisulfit, Zucker und Säure.

Vom 14. April 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Hydrosulfitpräparates aus Formaldehydbisulfit, Zink und Säure, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Gemisch der wäßrigen Lösung

von Formaldehydbisulfit und Zink konzentrierte Schwefelsäure in solcher Menge (Verhältnis zum Zink) einwirken läßt, daß sich unter Erwärmung der Flüssigkeit ein unlösliches Formaldehyd-Hydrosulfitpräparat abscheidet.

No. 165807. (B. 36998.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.

Vom 22. April 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

In der Literatur ist ein Verfahren beschrieben, Hydrosulfite durch Einwirkung von Formaldehyd haltbar zu machen und so Reduktionsmittel darzustellen, welche die Eigenschaft haben, bei großer Beständigkeit an der Luft und gegen Alkalien ihre reduzierende Kraft erst in der Wärme, insbesondere beim Dämpfen, zur Geltung zu bringen. Infolge dieser Eigenschaften ist das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite ein geeignetes Ätzmittel für eine Reihe von Farbstoffen und ein Reduktionsmittel für Aufdruck von Indigo.

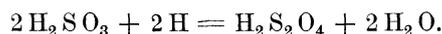
Es hat sich nun gezeigt, daß man dieses Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite, ohne Änderung der sonstigen, vorstehend geschilderten Eigenschaften durch Reduktion in neue Verbindungen von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen kann, die als Salze einer neuen Säure — der Formaldehydsulfoxylsäure — angesprochen werden. Unterwirft man z. B. eine mit Formaldehyd bis zum Verschwinden der Reduktionskraft in der Kälte versetzte Lösung von Natriumhydrosulfid (hergestellt aus 215 g Natriumhydrosulfid rein B. A. S. F., welches gemäß Tritation 93,1 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthielt), von welcher 25 ccm nach geeignetem Verdünnen 50 ccm einer ammoniakalischen Kupferlösung reduzieren, in angesäuerter Form der Einwirkung von reduzierenden Metallen, z. B. von Zinkstaub, so erhält man eine Lösung, von welcher 25 ccm nunmehr 94,8 ccm Kupferlösung reduzieren. Annähernd das gleiche Verhältnis zwischen der beiderseitigen Reduktionskraft bleibt bestehen, wenn die Lösungen im Vakuum zur Trockene gedampft werden.

Entfernt man nach der Reduktion das in Lösung gegangene Zink mit Soda, so kann man das Natronsalz der Formaldehydsulfoxylsäure, verunreinigt durch geringe Mengen des Natronsalzes der bei der Reduktion verwendeten Säure, durch Eindampfen im Vakuum in fester Form gewinnen. Durch Ausfällen mit Alkoholen erhält man es in reinem Zustande.

Es hat sich weiter gezeigt, daß man zur Darstellung der genannten Formaldehydsulfoxylsäure nicht auf die Verwendung der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite beschränkt ist, sondern daß man auch von den Formaldehydbisulfidverbindungen ausgehen kann, wenn man diese mit einer solchen Menge Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und

Säure, bei höherer Temperatur behandelt, als für die Elimination eines Sauerstoffatoms aus der SO_3H -Gruppe erforderlich ist.

Eine Reduktion von Formaldehydbisulfid mit Zinkstaub und Säuren ist bereits Gegenstand des Patents 165280, Kl. 12 o bzw. in der entsprechenden britischen Patentschrift 5867⁰³ beschrieben worden. Danach soll das im Formaldehydbisulfid enthaltene Bisulfid zu Hydrosulfid reduziert werden gemäß dem folgenden Schema (in welchem der Einfachheit halber der Formaldehyd fortgelassen worden ist):



Das vorliegende Verfahren führt hingegen nicht zu der durch die hydroschweflige Säure bzw. deren Formaldehydverbindung charakterisierten Oxydationsstufe des Schwefels (S_2O_3), sondern zu einer niedrigeren (SO), welche der Sulfoxylsäure $\text{H}_2\text{S O}_2$ entspricht. Zur Darstellung dieser Formaldehydsulfoxylsäuren bedarf es einer doppelt so großen Menge Reduktionsmittel als zur Gewinnung des Formaldehydhydrosulfids der genannten britischen Patentschrift 5867⁰³. Daß den so dargestellten Verbindungen gleichfalls die doppelte Reduktionskraft als den Produkten des Patents 5867⁰³ eigen ist, ergibt sich aus folgendem Versuch. Eine Lösung von Formaldehydbisulfid, in welcher 302 g Bisulfid enthalten sind, wurde in zwei gleiche Teile geteilt und in Gegenwart von Essigsäure das eine Mal mit 50 g Zinkstaub, das andere Mal mit 100 g Zinkstaub in der Hitze innerhalb 10 bis 15 Minuten reduziert. Nach beendeter Einwirkung wurde auf dasselbe Volumen verdünnt, filtriert und der Reduktionswert von je 25 ccm mit ammoniakalischer Kupferlösung bestimmt. Von dieser wurden im ersteren Falle 23,1 ccm, im letzteren 43,6 ccm entfärbt.

Beispiel 1.

Das durch Auflösen von 210 Teilen trockenem Natriumhydrosulfid (dargestellt gemäß Patent 160529, Kl. 12 i) in 190 Teilen Formaldehydlösung (40 pCt) erhaltene Reaktionsprodukt wird mit 85 Teilen angefeuchtetem Zinkstaub und der erforderlichen Menge Essigsäure, z. B. 100 Teilen, erhitzt und so lange im Sieden erhalten, als Proben des Reaktionsgemisches bei der Behandlung mit Indigocarminlösung

in der Wärme oder mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung noch eine Zunahme des Reduktionsvermögens zeigen. In der Regel ist die Reduktion in 10 Minuten vollendet. Aus der gewonnenen Flüssigkeit kann das Zink durch Zusatz von Sodalösung gefällt werden; durch Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit im Vakuum gewinnt man eine feste Masse, welche neben etwas Natriumacetat aus fast reinem formaldehydsulfoxylsaurem Natrium besteht.

Beispiel 2.

320 Teile einer Lösung von Formaldehydbisulfit, hergestellt aus 246 Teilen Natriumbisulfitlösung von 40° Bé. und 74 Teilen 40 prozentiger Formaldehydlösung, werden zusammen mit 75 Teilen ziemlich feiner Eisenspäne zum Kochen erhitzt und im Laufe von 20 bis 30 Minuten etwa 200 Teile 50prozentige Essigsäure zugegeben. Die Einwirkung findet unter Wasserstoffentwicklung statt, das entweichende Gas ist schwefelwasserstoffhaltig und zeigt gegen Ende oft deutlichen Mercaptangeruch. Nach dem Filtrieren wird durch Zusatz von Soda das Eisen gefällt, neuerdings filtriert und durch Eindampfen im Vakuum das Reduktionsprodukt isoliert.

Ähnlich verläuft die Reaktion, wenn man die genannte Menge Eisen durch 20 Teile Aluminiumpulver ersetzt.

Auch durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Formaldehydbisulfitlösungen gelangt man zu einem entsprechenden Ergebnis.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite oder die Formaldehydbisulfitverbindungen so lange mit einem Reduktionsmittel behandelt, bis eine Zunahme an Reduktionskraft nicht mehr wahrnehmbar ist.

Fr. P. 350607 vom 7. Januar 1905 und 2 Zusätze vom 24. Juni und 28. Oktober 1905. E. P. 7592 (1905), 81 (1906).

Die Existenz einer Formaldehydverbindung der Sulfoxylsäure von der Zusammensetzung $\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ in reinem Zustand wurde zuerst von L. Baumann, G. Thesmar und J. Frossard (Rev. gen. mat. col. VIII, 354) beobachtet, denen es gelang, das Hydrosulfit-Formaldehyd $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser oder Alkohol in Bisulfitformaldehyd und Sulfoxylatformaldehyd zu trennen. Es kristallisiert in schön ausgebildeten Kristallen, denen die Strukturformel $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 - \text{O} - \text{SO Na}$

oder $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{S} \begin{matrix} \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{Na} \end{matrix}$ zugeschrieben wird. Vergl. darüber die Angaben von M. Bazlen Ber. 38, 1057 und C. Reinking, E. Dehnel und H. Labhardt Ber. 38, 1069, welche auch nähere Mitteilungen über die Reaktionen des vorstehenden und der nachfolgenden Patente machten.

Über die Verwendung der Sulfoxylate vergl. Einleitung S. 2 und den Abschnitt über Färberei.

No. 168729. (B. 36999.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.

Vom 22. April 1904.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905. — Erteilt den 29. Januar 1906.

Gemäß Patent 165807¹² kann man das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfite durch Reduktion in neue Verbindungen von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen. Diese neuen Verbindungen werden als Salze einer neuen Säure, der Formaldehydsulfoxylsäure, angesprochen.

Weitere Untersuchungen haben nun ergeben, daß man aus dem genannten Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfit auch durch fraktionierte Kristallisation, fraktionierte Fällung oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln ein Produkt von etwa dem doppelten Reduktionsvermögen — bezogen auf gleiche Gewichtsmengen angewendeten Materials — darstellen kann. Die so erhaltenen Körper sind aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit den nach dem Verfahren des Patents

165807¹² dargestellten und demnach vermutlich gleichfalls Salze der Formaldehydsulfoxylsäure.

Als Nebenprodukte erhält man bei vorliegendem Verfahren die Bisulfitverbindungen des Formaldehyds. Da diese letzteren sich gemäß den Angaben des Patents 165807¹² in Salze der Formaldehydsulfoxylsäure überführen lassen, findet das Verfahren des genannten Patents hierdurch seine Erklärung.

Für das vorliegende Verfahren können die verschiedenartigsten Lösungsmittel Anwendung finden. Am schwierigsten erfolgt die Trennung der Alkalisalze mittelst Wasser, indem die Löslichkeitsdifferenzen hier nur gering sind; wesentlich vorteilhafter wirken organische Lösungsmittel, zumal Alkohole, von denen in erster Linie Methylalkohol in Betracht kommt. Man kann z. B. die trockene Verbindung mit

Alkohol (event. wasserhaltigem) extrahieren, oder aber zweckmäßig in der Weise verfahren, daß man die wässrige Lösung des Formaldehydhydrosulfits mit einer geeigneten Menge des Alkohols versetzt, wodurch die Bisulfit-Formaldehydverbindung ausfällt. Bei Verwendung von Methylalkohol z. B. gelingt es, durch geeignete Wahl des Verhältnisses der Lösungsmittel zueinander die Trennung bereits in einer Operation nahezu quantitativ durchzuführen.

In allen Fällen besitzen die Salze der Formaldehydsulfoxylsäure eine größere Löslichkeit als diejenigen der Bisulfitverbindungen. Führt man die Alkalisalze des Einwirkungsprodukts von Formaldehyd auf Hydrosulfit zunächst in andere Salze über, so sind die Löslichkeitsdifferenzen oftmals noch größer. Besonders sind aus diesem Grunde die Salze der alkalischen Erden für vorliegendes Verfahren geeignet, indem letztere mit der formaldehydschwefligen Säure schwer lösliche, mit der Formaldehydsulfoxylsäure dagegen in Wasser leicht lösliche Salze bilden.

Beispiel 1.

Eine auf beliebige Weise hergestellte konzentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit wird so lange mit Formaldehyd versetzt, bis eine Prüfung mit Indigokarminlösung das völlige Verschwinden der Reduktionswirkung in der Kälte anzeigt. Sodann wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft.

200 Teile des dadurch erhaltenen festen Produkts werden fein gepulvert und zwei- bis dreimal mit Methylalkohol — zweckmäßig bei gelinder Wärme — einige Minuten digeriert. Der unlösliche Anteil besitzt die Eigenschaft, Indigo nicht oder kaum mehr in der Hitze zu reduzieren, während die beim Abdunsten der Extrakte im Vakuum zurückbleibende Verbindung diese Eigenschaft nunmehr in erhöhtem Maße besitzt. Sie bildet nach dem Erstarren eine weiße kristallinische Masse.

Beispiel 2.

208 Teile fein gepulvertes, etwa 96 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthaltendes trockenes Natriumhydrosulfit, dargestellt nach dem Verfahren der Patentschrift 160529, werden in 200 Teile Formaldehydlösung (36,7 pCt) rasch eingetragen. Die frei werdende Reaktionswärme beschleunigt die Auflösung, durch Zugabe von wenig Wasser wird eventuell ungelöst bleibendes Hydrosulfit in Lösung gebracht. Sobald alles feste Salz verschwunden ist, wird die Flüssigkeit filtriert

und, ohne erkalten zu lassen, mit so viel Methylalkohol unter Umschütteln versetzt, daß eben eine schwache Trübung entsteht. Beim weiteren Erkalten scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, welcher im wesentlichen nur die zu entfernende Verbindung enthält, falls nicht zu viel Holzgeist verwendet wurde. Man saugt ab, sobald die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, und dampft das Filtrat — eine Lösung des formaldehydsulfoxylsauren Salzes in wässrigem Methylalkohol — unter gelindem Erwärmen im Vakuum ein. Der in der Wärme sirupöse Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallinisch.

Beispiel 3.

500 Teile des nach Beispiel 1 der britischen Patentschrift 5867/1903 hergestellten kristallinen Einwirkungsprodukts von Formaldehyd auf „Hydrosulfit rein B. A. S. F.“ (d. i. eine etwa 64 prozentige alkoholische Paste von kristallwasserhaltigem Natriumhydrosulfit), wie es durch Abkühlung des Reaktionsgemisches erhalten wird, werden mehrere Male mit Methylalkohol kurze Zeit warm digeriert. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie bei Beispiel 1. Die erhaltenen Produkte sind identisch mit den nach Beispiel 1 und 2 erhaltenen.

Beispiel 4.

Eine auf beliebige, z. B. in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise hergestellte konzentrierte Lösung von Formaldehydhydrosulfit läßt man langsam verdunsten, event. bei einer Temperatur von 35 bis 40° C, und saugt von Zeit zu Zeit die abgeschiedenen Kristalle ab. Es gelingt so leicht, nach einigen niedrigerprozentigen Fraktionen eine solche zu erhalten, die etwa 88 pCt der Sulfoxylsäureverbindung enthält. Wiederholt man mit dieser Fraktion die Operation, so erhält man den Körper in reiner Form.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, darin bestehend, daß man die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite der fraktionierten Kristallisation, Fällung oder Extraktion in bezw. mit Wasser oder besonders mit Wasser enthaltenden und damit mischbaren Alkoholen unterwirft, wobei event. das nebenher gewonnene Formaldehydbisulfit noch gemäß dem Verfahren des Patents 165807 reduziert werden kann.

No. 180529. (B. 38375.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten.

Vom 29. Oktober 1904.

Ausgelegt den 1. Oktober 1906. — Erteilt den 17. Dezember 1906.

Durch Einwirkung von 2 Mol. eines gesättigten Aldehyds auf 1 Mol. eines Hydrosulfits in neutraler oder saurer Lösung erhält man bekanntlich Produkte, welche als Aldehyd-Hydrosulfite bezeichnet werden, sehr beständig sind und das den Hydrosulfiten eigentümliche Reduktionsvermögen für Indigo erst in der Wärme entfalten (vergl. britische Patentschrift 5867 vom Jahre 1903).

Wenn man jedoch unter sonst gleichen Bedingungen weniger als 2 Mol. Aldehyd verwendet, so entstehen Produkte, welche eine sehr geringe Haltbarkeit besitzen und deshalb keine praktische Verwendung finden können.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß Hydrosulfite unter bestimmten Bedingungen auch mit 1 Mol. eines Aldehyds, und zwar in wesentlich anderer Weise zu reagieren vermögen. Läßt man nämlich gleiche Moleküle Aldehyd und Hydrosulfit bei Gegenwart solcher Mittel, welche saures Sulfit in neutrales Sulfit überzuführen geeignet sind, aufeinander einwirken, so spaltet sich die Hälfte des im Hydrosulfit vorhandenen Schwefels in Form von Sulfit ab, das sich leicht entfernen läßt, und der der anderen Hälfte des Schwefels entsprechende Molekülrest des Hydrosulfits tritt mit dem Aldehyd zu Verbindungen zusammen, welche auf 1 Mol. Aldehyd 1 Atom Schwefel in der Oxydationsstufe SO enthalten und, abgesehen von Kristallwasser, der empirischen Formel RCH_2SO_3Me entsprechen. Die diesen Salzen entsprechenden Säuren werden als Aldehyd-Sulfoxyssäuren bezeichnet.

Diese Verbindungen unterscheiden sich also scharf von den in der genannten britischen Patentschrift beschriebenen, deren Zusammensetzung, gleichfalls von Kristallwasser abgesehen, durch die Formel $2RCHO, Me_2S_2O_4$ gekennzeichnet ist. Ein anderer Unterschied ist z. B. bei den Formaldehydderivaten durch das Verhalten gegen Chlorcalciumlösungen gegeben, mit welchen zwar das Produkt der britischen Patentschrift 5867/1903, nicht aber das bei vorliegendem Verfahren erhältliche, in wäßriger Lösung einen Niederschlag gibt.

Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Verbindungen zeichnen sich vor den Produkten der genannten britischen Patentschrift durch ein ungefähr doppelt so großes Reduktionsvermögen aus. Die Alkalisalze der unter Verwendung von fetten Aldehyden darstellbaren Verbindungen sind im allgemeinen leicht, diejenigen der aus aromatischen Aldehyden er-

hältlichen Produkte dagegen schwer löslich. Alle diese Verbindungen reduzieren neutrale Indigokarminlösungen erst in der Hitze, angesäuerte Lösungen bereits in der Kälte und lassen sich durch Behandeln mit Bisulfiten wieder in die entsprechenden Salze der hydro-schwefligen Säure zurückverwandeln.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

Beispiel 1.

Zu einer konzentrierten neutralen oder alkalischen Natriumhydrosulfitlösung setzt man auf 1 Mol. $Na_2S_2O_4$ 1 Mol. Natronlauge (40° Bé.) und sodann 1 Mol. Formaldehyd (35 pCt) zu, wobei sich das Ganze von selbst erwärmt. Die erhaltene Reaktionslösung wird am besten zunächst von dem gebildeten Natriumsulfit durch Eindampfen bis zur Ausscheidung des Sulfits oder durch Fällen mit dem gleichen Volumen Alkohol und Absaugen befreit. Das Filtrat wird sodann, eventuell im luftverdünnten Raum, bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Bei längerem Stehen, schneller durch Einimpfen bereits gewonnener Kristalle, erstarrt der Sirup zu einer nahezu farblosen Kristallmasse. Das erhaltene Produkt, das Natriumsalz der Formaldehyd-Sulfoxyssäure, ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und läßt sich aus letzterem umkristallisieren. 1 g des Produkts entfärbt in der Hitze etwa 1,4 bis 1,5 g Indigokarmin. Mit Kalkhydrat und Barythydrat werden aus seiner Lösung schwer lösliche Salze gefällt, die auf 1 Atom Erdalkalimetall 1 Atom Schwefel enthalten.

Beispiel 2.

1,93 kg Zinkhydrosulfit, dargestellt nach Beispiel 3 der Patentschrift 160529, werden in 10 l Wasser gelöst und allmählich unter gutem Rühren mit 3,5 kg Natronlauge von 40° Bé. und 1,2 kg Formaldehyd 30 pCt versetzt. Das Zink scheidet sich größtenteils als Zinksulfit aus. Man filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Das erhaltene Produkt ist das Natriumsalz der Formaldehyd-Sulfoxyssäure.

Beispiel 3.

Ersetzt man in Beispiel 1 den dort verwendeten Formaldehyd durch 1 Mol. Acetaldehyd, den man vorteilhaft in 40- bis 50-prozentiger wässriger Lösung anwendet und

arbeitet im übrigen, wie in jenem Beispiel angegeben, so erhält man das Natronsalz der Acetaldehyd-Sulfoxylsäure, welches indessen etwas schwieriger kristallisiert als die entsprechende Formaldehydverbindung.

Beispiel 4.

Man löst 1,9 kg Natriumhydrosulfit mit einem Gehalt von 90 pCt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 10 l Wasser, gibt 1 kg Natronlauge von 40° Bé. hinzu, erwärmt auf etwa 40° C und schüttelt die Lösung sodann anhaltend mit 1,1 kg Benzaldehyd. Die Reaktion findet unter Wärmeentwicklung statt und die neue Verbindung scheidet sich nach einiger Zeit in langen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen ab. Wenn sich ihre Menge nicht weiter vermehrt, wird filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei etwa 40 bis 60° scharf getrocknet.

Das erhaltene Produkt verbindet sich mit Natronlauge zu einem in Wasser sehr leicht löslichen kristallisierbaren Salz und gibt in wässriger Lösung mit Kalkhydrat und Barythydrat schwer lösliche Fällungen

Nimmt man bei vorstehendem Beispiel anstatt 1 Mol. Natronlauge einen nicht zu großen Überschuß an letzterer und arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zunächst an Stelle der beschriebenen Benzaldehydverbindung einen Körper, der in sechsseitigen Tafeln kristallisiert und dessen Lösung Indigokarmin schon in der Kälte reduziert. Er geht durch Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Mineralsäuren oder durch lang anhaltendes Trocknen im Vakuum in die oben beschriebene, erst in der Hitze reduzierende Verbindung über.

Statt fertig gebildeten Formaldehyds kann man natürlich auch Formaldehydderivate ver-

wenden, aus denen vor oder während der Reaktion der Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Hierhin gehören besonders Formaldehydbisulfit, welches mit Natronlauge, Soda usw. bekanntlich neben neutralem Sulfit Formaldehyd liefert, und Formaldehydhydrosulfit (vergl. britische Patentschrift 5867/1903 Beispiel 1), aus welchem, als einer Verbindung von Formaldehydsulfoxylat mit Formaldehydbisulfit (vergl. Patent 168729, Revue Generale des Matieres Colorantes IX, 1) mit Alkali, der im letzteren enthaltene Formaldehyd in Freiheit gesetzt wird. Man verfährt demgemäß z. B. so, daß man 2 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Hydrosulfit gemäß dem Verfahren der genannten britischen Patentschrift, Beispiel 1, in Reaktion bringt, zu dem erhaltenen Produkt die zwei Molekulargewichten entsprechende Menge Natronlauge oder Soda hinzufügt (wodurch man außer 1 Mol. überschüssigen Alkalis ein molekulares Gemisch von 1 Mol. Formaldehydsulfoxylat, 1 Mol. neutralem schwefligsauren Natron und 1 Mol. Formaldehyd erhält) und endlich noch ein weiteres Molekül Natriumhydrosulfit hinzugibt. Die Reaktion spielt sich dann schließlich gleichfalls, wie im Beispiel 1, zwischen äquimolekularen Mengen Hydrosulfit, Formaldehyd und Natronlauge ab.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man 1 Mol. eines Aldehyds auf 1 Mol. eines Hydrosulfits bei Gegenwart solcher Mittel einwirken läßt, welche saures Sulfit in neutrales Sulfit überzuführen geeignet sind.

PATENTANMELDUNG B. 37498 *). Kl. 12 o.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Formaldehydsulfoxylsäure.

Vom 23. Juni 1904

Ausgelegt den 9. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure, da-

durch gekennzeichnet, daß man auf deren Salze Ammoniak oder organische Aminverbindungen einwirken läßt.

*) Erteilt als D. R. P. 185689; siehe Nachtrag.

No. 172217. (F. 20093.) KL. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats.

Vom 20. April 1905.

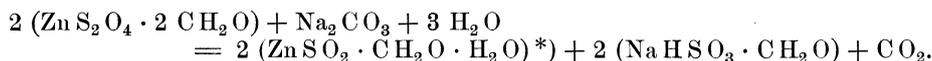
Ausgelegt den 8. Februar 1906. — Erteilt den 30. April 1906.

Die Isolierung des Formaldehydsulfoxylats $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2$ konnte bisher ausgeführt werden durch eine trennende Kristallisation der nebeneinander aus Hydrosulfit bei der Umsetzung mit Formaldehyd entstehenden Verbindungen oder, indem man bei der Umsetzung des Hydrosulfits mit Formaldehyd zugleich Natronlauge zusetzt, so daß die schweflige Säure als neutrales Sulfit vorhanden ist, das durch Alkohol gefällt und so abgeschieden werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß die Form-

aldehydsulfoxylsäure in Form eines schwerlöslichen Zinksalzes von neben ihr vorhandenem Sulfit getrennt werden kann. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Lösung von Formaldehydzinkhydrosulfit mit einem Alkali, am besten Natriumcarbonat, versetzt. Es scheidet sich dann ein Formaldehydzinksulfoxylat aus.

Zum Zweck der vollständigen Abscheidung wird ein Alkali bezw. Soda zugesetzt, bis die Lösung ihr Reduktionsvermögen verloren hat. Die Umsetzung scheint im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:



Man verfährt beispielsweise wie folgt:

1 l einer durch Umsetzung von Zinkstaub mit Schwefligsäure erhaltenen Lösung, welche etwa 100 g ZnS_2O_4 enthält, wird mit Formaldehyd 38 prozentig versetzt, bis die Lösung das Reduktionsvermögen gegenüber Indigosulfosäure in der Kälte verloren hat, und sodann allmählich ungefähr 25 g calcinierte Soda zugegeben. Eine Abscheidung der neuen Verbindung beginnt beim Zugeben der Soda nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit.

Das Reduktionsvermögen der Lösung in der Wärme nimmt in dem Maße ab, wie die Ausscheidung des basischen Formaldehydzinksulfoxylats zunimmt, und verschwindet bei genügender Sodamenge so gut wie vollkommen. Ein Überschuß an Soda aber zerlegt das gefällte Salz unter Rückbildung des löslichen Formaldehydnatriumsulfoxylats.

Das ausgeschiedene Salz kann abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden. Das Formaldehydzinksulfoxylat ist eine schwerlösliche kristallinische Verbindung, die sich unverändert an der Luft hält und aus welcher durch Digerieren mit Sodalösung das Formaldehydnatriumsulfoxylat gewonnen werden kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats, darin bestehend, daß man eine Lösung von Formaldehydzinkhydrosulfit mit einem Alkali in solcher Menge versetzt, daß das Reduktionsvermögen der Lösung gegenüber Indigosulfosäurelösung verschwindet.

A. P. 812124 vom 30. März 1905. 814031, 814032 vom 8. Mai und 14. Juli 1905.

No. 180832. (F. 20815.) KL. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten.

Vom 27. Oktober 1905.

Ausgelegt den 8. Oktober 1906. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Wie bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Hydrosulfit, so entstehen auch bei der Einwirkung von Aceton oder Äthylmethylketon auf alkalische Hydrosulfite Keton-sulfoxylate (vergl. Patentschrift 162875), die man durch

Kristallisieren abtrennen kann. Diese Keton-sulfoxylate werden auch erhalten, wenn man die Einwirkungsprodukte von Bisulfit, Schwefligsäure oder Hydrosulfit auf Aceton oder Äthylmethylketon bezw. jene Verbindungen in Gegen-

*) Über die Konstitution soll die Formel natürlich nichts aussagen.

wart der genannten Ketone der Reduktion unterwirft. Zur Darstellung der Ketonsulfoxylylate verfährt man beispielsweise wie folgt: In eine Lösung von 65 Teilen Aceton in 1000 Teilen Wasser leitet man 64 Teile Schwefeldioxyd ein. Unter Umrühren und gutem Kühlen werden sodann 120 Teile Zinkstaub eingetragen und, wenn keine freiwillige Erwärmung mehr eintritt, die Temperatur auf 50 bis 60° gesteigert. Nach mehrstündigem Erwärmen erhält man eine Lösung des Acetonzinksulfoxylylates, durch dessen Umsetzen mit Soda das Acetonnatriumsulfoxylylat zu gewinnen ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Keton-sulfoxylylate in die beständigeren Formaldehyd-sulfoxylylate übergeführt werden können, indem man jene mit Formaldehyd versetzt. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf die Keton-sulfoxylylate wird das Keton aus der Verbindung verdrängt unter Bildung des Formaldehydsulfoxylylates; dies gibt sich dadurch zu erkennen, daß die mit der äquivalenten Menge Formaldehyd versetzte Lösung des Ketonsulfoxylylates in der Kälte Indigosulfosäure nicht mehr reduziert.

Das vorliegende neue Verfahren, die Überführung der Keton-sulfoxylylate in Formaldehyd-sulfoxylylate bedeutet einen technischen Fort-

schritt gegenüber der direkten Gewinnung der Formaldehydsulfoxylylate, insofern es eine einheitliche Fabrikation der Keton- und Formaldehydsulfoxylylate, die wegen ihrer verschiedenartigen Anwendungsgebiete nebeneinander praktisch wichtig sind, ermöglicht.

Das Verfahren zur Gewinnung der Formaldehydsulfoxylylate aus den Ketonsulfoxylylaten gestaltet sich beispielsweise wie folgt:

Eine Lösung von 140 Teilen Acetonnatriumsulfoxylylat (100 pCt) in 1 l Wasser wird mit 75 Teilen Formaldehyd (40 pCt) versetzt und verrührt. Die Umsetzung erfolgt sehr schnell, und durch Eindampfen im Vakuum gewinnt man dann das Formaldehydnatriumsulfoxylylat, während das Aceton abdestilliert.

An Stelle des Acetonnatriumsulfoxylylates können andere Salze, z. B. das Zinksalz, in gleicher Weise zur Verwendung gelangen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylylaten, darin bestehend, daß man die Sulfoxylylate von Aceton oder Äthylmethylketonen mit Formaldehyd versetzt.

Fr. P. 362131 vom 10. Februar 1906.

No. 164755. (Sch. 19876.) KL. 12q. DR. PETER SCHESTAKOW IN ST. PETERSBURG.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Derivaten.

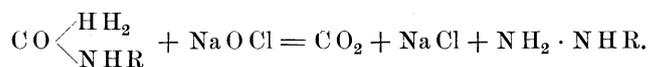
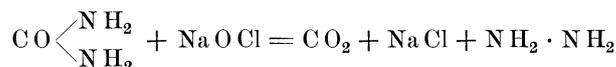
Vom 7. Februar 1903.

Ertoschen Januar 1906.

Ausgelegt den 22. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Durch Einwirkung von Hypochlorit- oder Hypobromitsalzen auf Harnstoff oder seine Derivate (welche sich durch Ersatz der Wasser-

stoffatome in der Amidgruppe bilden) erhält man Hydrazin nach folgender Reaktion:



Um eine bessere Ausbeute an Hydrazin und seinen Derivaten zu erhalten, muß man einen zu großen Überschuß von Hypochlorit- und Hypobromitsalzen (mehr als die theoretische Menge derselben beträgt) vermeiden, die Reaktion bei einer niedrigen Temperatur ausführen und, zwecks Verhinderung einer Zersetzung des Hydrazins, die Einwirkung in Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen fortsetzen, wobei das Hydrazin in die entsprechenden Aldazine oder Ketazine übergeführt wird.

Man nimmt z. B. 60 g Harnstoff und etwa 100 g Natriumhydroxyd, löst in einer geringen

Menge Wasser auf, kühlt die Lösung bis zu einer Temperatur von nicht über +5° C ab und fügt bis 2500 cem einer Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, welche vorher bis zu dieser Temperatur abgekühlt wurde und 30 g Na O Cl im Liter enthält. Zu dieser Mischung gibt man noch 150 bis 200 g Benzaldehyd hinzu, mischt gut durch und treibt dann den überschüssigen Aldehyd durch Einleiten von Wasserdampf während 10 bis 15 Minuten ab. Darauf neutralisiert man obige Mischung, z. B. mit Schwefelsäure, filtriert nach genügender Abkühlung das gebildete Benzal-

zin $C_{14}H_{12}N_2$ (zusammen mit einer geringen Menge Benzalsemicarbazid $C_8H_9N_3O$) ab und zerlegt es durch Erwärmen mit Mineralsäuren in Hydrazinsalze und Benzaldehyd.

Zur Darstellung des Hydrazins ist es nicht notwendig, von reinem Harnstoff auszugehen. Zu diesem Zwecke kann man auch den gewöhnlichen Harn von Menschen oder Tieren verwenden. In der benutzten Menge Harn bestimmt man die darin enthaltene Gewichtsmenge an Harnstoff, alsdann wird in ihr eine entsprechende Menge Natriumhydroxyd aufgelöst. Die Lösung wird abgekühlt und mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron und Benzaldehyd vermengt. Die dabei verwendeten Körper kann man in denselben Verhältnissen und die ganze Arbeitsweise unter denselben Bedingungen, wie sie oben für die Verwendung des reinen Harnstoffes als Ausgangsmaterial beschrieben war, ausführen.

Bei der Darstellung der Derivate des Hydrazins verwendet man die entsprechenden Derivate des Harnstoffes; dabei kann man, wie oben angegeben ist, verfahren, jedoch mit dem Unterschiede, daß der Zusatz der Aldehyde oder Ketone nicht erforderlich ist. So werden z. B. zur Darstellung von Benzoylhydrazin ($C_7H_8N_2O$) 164 g Benzoylharnstoff und 80 g Natriumhydroxyd mit einer geringen Menge Wasser vermischt, man kühlt alsdann bis unter $+5^\circ C$ ab und gibt 2,5 l einer abgekühlten Lösung von Natriumhypochlorit, welche 30 g dieses Salzes im Liter enthält, hinzu. Nach erfolgter Auflösung des Benzoylharnstoffes erwärmt man diese Lösung einige Zeit bis auf 70 bis $80^\circ C$. Das Benzoylhydrazin (zusammen mit einer geringen Menge von Dibenzoylhydrazin) fällt aus der Lösung aus.

An Stelle des Natriumhypochlorits kann man Calciumhypochlorit und andere Hypochlorite oder Hypobromite, sowie auch ein Derivat der unterjodigen Säure, z. B. Jodosobenzol (C_6H_5JO) verwenden. Außer Benzaldehyd eignen sich auch Zimmetaldehyd, Acetaldehyd, Anisaldehyd, Glucose, Aceton und andere Aldehyde und Ketone zur Darstellung des Hydrazins und seiner Derivate.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Hydrazin und seinen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Harnstoff und dessen Acidyl-, Alkyl- oder Arylderivate Hypochlorit- bzw. Hypobromitsalzlösungen in annähernd molekularem Verhältnis bei niedriger Temperatur, zweckmäßig bei Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen, zur Einwirkung bringt.

Fr. P. 329430 vom 16. Februar 1903.

Die interessante Bildung von Hydrazin aus Kohlensäurediamid wird von P. Sches t a k o w (Journ. med. chem. phys. Ges. **37** 1. Centr. Bl. 1905 I 1227) als spezieller Fall der Hofmannschen Säureamidreaktion aufgefaßt, wonach bei der Einwirkung von unterbromiger resp. unterchloriger Säure folgende Zwischenphasen anzunehmen wären $NH_2-CO-NH_2 + NaOCl \rightarrow NH_2-C(O Na)=NCl \rightarrow NH_2-N=C(O Na)Cl \rightarrow NH_2-NH-COOH \rightarrow NH_2-NH_2$.

In der Tat läßt sich bei längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung der (Benzal) Hydrazincarbonsäure konstatieren.

Hydrazin, das sich nach obigem Verfahren zu ca. 60 pCt der Theorie bildet (aus 1 l Urin ca. 30 bis 40 g Hydrazinsulfat) hat bis jetzt noch keine technische Verwendung gefunden.

No. 175071. (B. 41411.) Kl. 12q. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF
B. MANNHEIM.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen.

Vom 14. November 1905.

Ausgelegt den 26. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es ist bekannt, daß man auf dem Wege der elektrolytischen Reduktion Amine herstellen kann aus den betreffenden Oximen (Patentschrift 141346) und aus den Aldehydammoniak-Kondensationsprodukten (Patentschrift 143197).

In diesen Verfahren wird das betreffende Ausgangsprodukt in konzentrierter schwefelsaurer Lösung der reduzierenden Einwirkung des Stromes ausgesetzt, die Isolierung der Base geschieht sodann durch Übersättigen der Endlösung mit Alkali, Abtreiben und Auffangen des freien Amins in Säure.

Es wurde nun gefunden, daß Reduktionen dieser Verbindungen sich auch in salzsaurer Lösung ausführen lassen. Diese Methode bietet zunächst den großen Vorteil, daß sie die Abscheidung der Amine außerordentlich erleichtert. Die sauren Endlaugen werden einfach im Vakuum eingedampft, und man erhält die reinen salzsauren Salze im Rückstande unter Wiedergewinnung der noch vorhandenen Salzsäure.

Es war aus mancherlei Gründen nicht zu erwarten, daß die Reduktion dieser Verbindungen in salzsaurer Lösung mit Erfolg ausführbar sein

würde, zunächst wegen der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure auf Oxime und namentlich auf Aldehydkondensationsprodukte, dann wegen der geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in der Salzsäure. In der Tat wurde auch gefunden, daß die Reduktion in salzsaurer Lösung in manchen Fällen (so z. B. beim Hydrobenzamid) wesentlich ungünstiger verläuft als in schwefelsaurer, andererseits gelingt aber z. B. die Reduktion des Hexamethylentetramins in salzsaurer Lösung viel glatter als in schwefelsaurer. Ferner verläuft die Reduktion in salzsaurer Lösung insofern anders wie in schwefelsaurer Lösung, als man dort je nach der Versuchsanordnung zu verschiedenen Endprodukten gelangen kann.

Es hat sich gezeigt, daß es nicht nötig ist, die gesamte Menge des Ausgangsmaterials in Lösung zu bringen, vielmehr kann ein Teil davon anfangs ungelöst sein und erst nach und nach im Laufe des Verbrauchs des gelösten Teils durch gelindes Rühren in Lösung gebracht werden.

Als weiterer Vorteil der neuen Methode ist die gegenüber konzentrierter Schwefelsäure größere Leitfähigkeit der Salzsäure zu nennen.

Beispiele:

1. Reduktion des Benzaldoxims zu Benzylamin.

30 Gewichtsteile Benzaldoxim werden in 250 Volumenteilen 37 prozentiger Salzsäure gelöst bzw. suspendiert und im Kathodenraum eines Elektrolyseurs bei etwa 10° der Einwirkung des elektrischen Stromes von etwa 5 Ampère pro Quadratdezimeter unterworfen. Als Kathode kann zweckmäßig Blei verwendet werden. Nachdem etwa die theoretisch erforderliche Strommenge durch den Apparat gegangen ist, wird unterbrochen. Das in guter Ausbeute entstandene salzsaure Benzylamin bleibt als kristallinische Masse beim Abdampfen der Salzsäure zurück.

2. Reduktion des Hexamethylentetramins zum Methylamin als Hauptprodukt.

50 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden unter Kühlung in 300 Volumenteilen 37 prozentiger Salzsäure gelöst und wie in Beispiel 1 elektrolysiert. Während der Elektrolyse wird ein regelmäßiger Strom von Salzsäuregas in den Kathodenraum eingeleitet. Die Elektrolyse wird unterbrochen, nachdem etwas mehr als die theoretische Strommenge

durch den Apparat geflossen ist. Die Abscheidung des salzsauren Methylamins geschieht durch Abdampfen der Salzsäure. Als Nebenprodukte entstehen etwas Dimethylamin und ganz wenig Trimethylamin, welche auf bekannte Weise vom Monomethylaminsalz getrennt werden können.

3. Reduktion des Hexamethylentetramins zum Dimethylamin als Hauptprodukt.

40 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden in 220 Volumenteilen 37 prozentiger Salzsäure gelöst und nach Zufügen von 36,5 Volumenteilen 40prozentiger Formaldehydlösung zweckmäßig an einer Bleikathode elektrolysiert. Der Verlauf der Elektrolyse ist wie in Beispiel 2. Man erhält etwa 66 Gewichtsteile Aminsalze, von denen 43 Teile reines Dimethylaminchlorhydrat sind; das übrige ist ein Gemisch von Mono- und Trimethylaminsalzen.

Man erhält auch ohne Zusatz von Formaldehydlösung sehr beträchtliche Mengen Dimethylamin, neben etwa der gleichen Menge eines Gemisches von Mono- und Trimethylaminsalz.

4. Reduktion des Hexamethylentetramins zum Trimethylamin als Hauptprodukt.

30 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden in etwa 210 Volumenteilen 37 prozentiger Salzsäure und 200 Volumenteilen 40 prozentiger Formaldehydlösung unter Kühlung gelöst und zweckmäßig an einer Bleikathode elektrolytisch reduziert bei einer Temperatur von etwa 10°. Im übrigen sind die Versuchsbedingungen gleich denen des Beispiels 3.

Man erhält nach Abdestillieren der Salzsäure 46 Gewichtsteile salzsaures Trimethylamin neben etwas Dimethylamin und wenig Salmiak. Monomethylamin wird nicht gebildet.

Die Reduktion des Aldehydammoniaks und anderer Aldehydammoniakkondensationsprodukte sowie der anderen Oxime verläuft in ähnlicher Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen aus Oximen und Aldehydammoniakkondensationsprodukten, darin bestehend, daß man diese in salzsaurer Lösung der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

No. 157173. (A. 10771.) KL. 12q. DR. CARL STIEPEL IN BERLIN.

[Übertragen auf Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin, Januar 1906.]

Verfahren zur Gewinnung von Betain und von Betainsalzen aus Melasse, Melasseschlempe und sonstigen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation.

Vom 4. März 1904.

Ausgelegt den 8. August 1904. — Erteilt den 31. Oktober 1904.

Die Gewinnung fast aller organischer Nichtzuckerstoffe aus der Rübe ist eine schwierige Aufgabe, selbst dann, wenn die betreffende Substanz in größerer Menge darin enthalten ist. Dies gilt ganz besonders von dem wichtigsten Nichtzuckerstoffe der Rübe, dem Betain.

Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Gewinnung von Betain aus den Abfallprodukten der Zuckerindustrie, der Melasse bzw. der durch Entzuckerung aus derselben gewonnenen Melasseschlempe sind daher recht umständlich und zur lohnenden Gewinnung reiner Betainpräparate wenig geeignet. Die von Scheibler (Ber. II, 292), Liebreich (Ber. III, 161), Frühling und Schultz (Ber. X, 1077), Staněk (Chem. Zentralbl. 1902, I, S. 1050) und anderen angegebenen Methoden machen komplizierte Fällungen, Konzentrationen und sonstige Operationen nötig und leiden insbesondere fast alle an dem Nachteil, daß durch Einwirkung von Säuren auf das Rohmaterial neben dem Betain die ganzen in großer Menge in der Melasse vorkommenden organischen Säuren herausgelöst werden und vom Betain erst wieder zu trennen sind, oder daß die anderen Bestandteile des Rohmaterials total zerstört und die Gewinnung anderer technisch wichtiger Produkte unmöglich wird. Alle diese Verfahren gehen von der unrichtigen Annahme aus, daß das Betain in Melassen, Melasseschlempen usw. in Form einer komplizierten Verbindung vorkommt, wie sie ursprünglich in der Rübe vorhanden ist, so daß es nötig wäre, diese vorher durch chemische Eingriffe zu spalten, ehe es möglich wäre, das Betain aus den genannten Rohmaterialien zu gewinnen.

Es wurde nun demgegenüber gefunden, daß es ohne eine solche Vorbehandlung gelingt, das Betain aus der Melasse und Melasseschlempe in höchst einfacher Weise dadurch zu gewinnen, daß man die genannten Produkte mit starkem Alkohol schüttelt. Der Alkohol löst hierbei fast die ganze Menge des im Rohmaterial enthaltenen Betains heraus und nimmt nur sehr wenig andere Extraktivstoffe auf, da die Kalisalze der organischen Säuren, welche neben dem Betain als Hauptbestandteile der entzuckerten Melasse zu bezeichnen sind, nur sehr wenig vom Alkohol gelöst werden. Zur Gewinnung des Betains bzw. seiner Salze in

fester Form braucht man nur die event. durch Kohle entfärbte Alkohollösung einzudampfen und den erhaltenen Sirup von Rohbetain nach bekannten Methoden zu reinigen.

Beispiel: Melasseschlempe von etwa 80° Bé. wird mit dem doppelten Volumen 95prozentigem Alkohol (Methyl- oder Äthyl-) bei gewöhnlicher Temperatur im Schüttelapparat oder in einer Kugelmühle oder in sonst geeigneter Weise energisch durchgemischt. Man läßt hierauf die Flüssigkeit zur klaren Abscheidung einige Zeit ruhig stehen, zieht das oben stehende alkoholische Extrakt ab, entfärbt dasselbe event. mit Kohle, filtriert und dampft den Alkohol, welcher hierbei fast vollständig wiedergewonnen wird, bis zur Sirupkonsistenz des Rückstandes ab. Das erhaltene Rohprodukt kann von geringen Verunreinigungen durch nochmaliges Lösen in wenig konzentriertem Alkohol und Filtrieren gereinigt werden. Um dasselbe in reines salzsaures Betain überzuführen, versetzt man den so erhaltenen gereinigten Auszug unter Kühlung mit Salzsäure in geringem Überschuß in gasförmiger Form oder als konzentrierte wässrige Salzsäure oder konzentrierte alkoholische Salzsäure und läßt unter Kühlung zur Kristallisation stehen. Die Kristallmasse wird abgesaugt und durch Umkristallisieren aus Alkohol in völlig reiner Form gewonnen. Desgleichen ergeben die Mutterlaugen nach entsprechender Einengung weitere Mengen Betainchlorhydrat.

Die Ausbeute an rohem Betain beträgt bei Melasseschlempe bis etwa 15 pCt der angewendeten Substanz, und dabei bleibt der Hauptwert der Schlempe, da sie genau in üblicher Weise auf Pottasche verarbeitet werden kann, vollständig erhalten.

Bei Anwendung von Melasse an Stelle von Melasseschlempe ist das Verfahren genau das gleiche, nur ist die Ausbeute entsprechend dem geringeren Gehalt der Melasse an Betain eine entsprechend niedrigere. Dasselbe gilt bei Anwendung von anderen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Betain und von Betainsalzen aus Melasse und Melasse-

schlempe und sonstigen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation, darin bestehend, daß diese Materialien direkt mit Alkohol in der Kälte extrahiert werden und das in den Alkohol

übergegangene Rohprodukt in üblicher Weise in reines Betain bzw. in Betainsalze übergeführt wird.

PATENTANMELDUNG R. 20886. KL. 12 o. THE ROESSLER & HASSLACHER
CHEMICAL Co. IN NEW YORK.

Verfahren zur Darstellung von Harnstoff.

Vom 9. März 1905.

Zurückgezogen Juli 1906.

Ausgelegt den 5. März 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Harnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß Metallcyanamide entweder fest oder gelöst mit überschüssiger Säure in Reaktion gebracht werden und der

Prozeß der Harnstoffbildung durch die Reaktionswärme selbst oder durch von außen zugeführte Wärme vollendet wird.

A. P. 796713 vom 11. Februar 1904.

No. 183588. (K. 28981.) KL. 12 p. DR. FRANZ KNOOP UND DR. ADOLF WINDAUS
IN FREIBURG I. B.

Verfahren zur Darstellung von α -Methylimidazol.

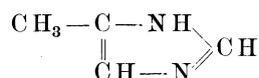
Vom 21. Februar 1905.

Ausgelegt den 13. Februar 1906. — Erteilt den

Während bisher α -Methylimidazol und seine Derivate nur schwer zugänglich waren, läßt sich dieser Körper nach dem vorliegenden Verfahren sehr leicht und in beliebiger Menge dadurch gewinnen, daß man auf Hexosen konzentriertes Ammoniak unter Zusatz von Metallhydroxyden einwirken läßt.

Beispiel:

1 kg Glucose, 1,5 kg konzentrierte 25 prozentige Ammoniaklösung und 300 g Zinkhydroxyd werden miteinander vermischt und bei Zimmertemperatur etwa 6 Wochen stehen gelassen, wobei eine Abscheidung von etwa 200 g der Zinkverbindung des α -Methylimidazols:



aus dem Gemenge ausfällt. Aus ihr kann mittelst Schwefelwasserstoff das von Gabriel und Pinkus (Ber. 26 [1893], S. 2205) und Jowett und Potter (Journ. chem. Soc. 83 [1903], S. 464, letzter Absatz ff.) näher beschriebene α -Methylimidazol leicht rein gewonnen werden.

Statt des Zinkhydroxydes lassen sich auch andere Metallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd,

Natriumhydroxyd oder Cadmiumhydroxyd verwenden. Glucose kann durch Fructose, Invertzucker, Galactose, Sorbose und Mannose ersetzt werden.

Als mutmaßliche Zwischenprodukte sind bei der genannten Reaktion Methylglyoxal und Formaldehyd anzusehen, die bereits in der Kälte mit Ammoniak unter Bildung von α -Methylimidazol reagieren, in analoger Weise, wie es bereits bei der Darstellung des Imidazols selbst aus Glyoxal, Formaldehyd und Ammoniak bekannt ist (vergl. Ann. 277 [1993], S. 336 bis 339).

Bei den bisherigen Versuchen, durch Einwirkung von Ammoniak auf Glucose bei höherer Temperatur stickstoffhaltige Reaktionsprodukte zu gewinnen (vergl. Bull. soc. chim. 44 [1895], S. 103 und Journ. f. prakt. Chem. N. F. 54 [1896], S. 481 bis 495), wurden lediglich kleine Mengen von Pyrazinen erhalten, die sich durch ihre Eigenschaften, wie Destillierbarkeit mit Wasserdämpfen usw., als durchaus verschieden von dem nach dem vorliegenden Verfahren darstellbaren Produkt erweisen.

Die Base soll zu synthetischen und pharmakologischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von α -Methylimidazol, darin bestehend, daß man Ammoniak

auf Hexosen in Gegenwart von Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt.

Vergl. die ausführlichen Angaben von Fr. Knoop und A. Windaus. Ber. **38**, 1166; **40**, 799.

No. 180011. (C. 13578.) Kl. 12q. GEORGES IMBERT UND CONSORTIUM FÜR
ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, G. M. B. H. IN NÜRNBERG.

Verfahren zur Darstellung von Acetyltriphenyltriamin.

Vom 23 April 1905.

Ausgelegt den 3. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

Sabanejew (Annalen der Chemie 178 [1875], S. 125) hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Tetrabromäthan 1 Mol. und Anilin 3 Mol. eine Base, das Acetyltriphenyltriamin, entsteht. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht glatt. Die von Elbs und Newmann (Journal für praktische Chemie, Band 58 [1898], S. 248) über sie gemachten Angaben sind irrtümlich, da sich die genannten Autoren, wie aus dieser Literaturstelle hervorgeht, nicht an die Versuchsbedingungen von Sabanejew gehalten haben.

Es wurde nun gefunden, daß man das technisch leicht zugängliche Tetrachloräthan an Stelle des entsprechenden Bromderivates, ferner, daß man statt des Tetrachlor- und Tetrabromäthans auch das Trichlor- und Tribromäthylen verwenden kann.

Indessen ist es zur Erzielung eines glatten Reaktionsverlaufes erforderlich, nicht in alkoholischer Lösung zu arbeiten, sondern man benutzt vorteilhafter wäßrige Alkalien bezw. Lösungen oder Suspensionen der Alkalien und alkalischen Erden, ihrer Carbonate oder anderer alkalisch wirkender Salze, z. B. Trinatriumphosphat, Natriumborat, Natriumsulfid oder Natriumsulfit oder Natriumacetat, Zinkcarbonat mit oder ohne Anwendung von Druck.

In alkoholischer Lösung oder Suspension nämlich kann die Reaktion in verschiedener Richtung verlaufen, da ein großer Teil der Halogensubstitutionsprodukte beim Behandeln mit alkoholischen Alkalien in die verschiedenen, in der Literatur beschriebenen halogensubstituierten Vinyläther und weitere Umwandlungsprodukte dieser Körper übergeht, welche wiederum mit den aromatischen Aminokohlenwasserstoffen reagieren.

Das ist offenbar auch bei dem von Sabanejew und Prosin (Chem. Zentralblatt 1902, II, S. 121) ausgeführten Versuche der Fall gewesen, wie die schlechte Ausbeute an Acetyltriphenyltriamin zeigt, welche danach er-

halten wird, nämlich etwa 30 pCt der Theorie. Die Ausbeuten des vorliegenden Verfahrens erreichen dagegen wenigstens 60 pCt der Theorie.

1. Beispiel. 130 Kilo Trichloräthylen oder 170 Kilo Acetyltetrachlorid, welches beim Behandeln mit Alkalien auch in Trichloräthylen übergeht, werden mit 270 Kilo Anilin gemischt und mit 120 Kilo Ätznatron oder einem Überschusse in Form einer vorteilhaft nicht mehr als 20 prozentigen Natronlauge unter Rückfluß 48 Stunden lang gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt werden die unveränderten Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf abgetrieben. Das Reaktionsprodukt ist sehr rein.

2. Beispiel. 130 Kilo Trichloräthylen oder 170 Kilo Acetyltetrachlorid werden mit einer mit 100 Kilo gelöschtem Kalk versetzten Sodalösung (160 Kilo Soda) 48 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die Reaktion noch dadurch beschleunigt wird, daß der Kalk bezw. das gebildete Calciumcarbonat die Öle gut in der Flüssigkeit verteilt.

3. Beispiel. 264 Kilo Tribromäthylen werden mit 270 Kilo Anilin und 100 Kilo gelöschtem Kalk in Form einer 30 prozentigen Kalkmilch unter Druck etwa 4 Stunden auf vorteilhaft nicht mehr als 150° erhitzt.

Die Base soll als Zwischenprodukt für die pharmazeutische und Farbenindustrie sowie für sonstige Zwecke der organisch-chemischen Industrie verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acetyltriphenyltriamin aus tetrahalogensubstituierten Äthanen oder trihalogensubstituierten Äthylenen und Anilin, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen im Verhältnis von 1 zu 3 Molekülen mit oder ohne Druck mit wäßrigen Lösungen oder Suspensionen der Alkali-hydroxyde, Erdalkalihydroxyde oder alkalisch reagierender Salze erhitzt.

PATENTANMELDUNG K. 25441. IV/12o. RUDOLPH KOEPP & CO.
IN OESTRICH I. RHEINGAU.

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalien.

Vom 13. Juni 1903.

Ausgelegt den 23. Februar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalien, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenoxyd in bekannter Weise in Gegenwart von Wasser auf Alkalien einwirken läßt, mit der Maßgabe jedoch, daß man die Alkalien in wäßriger Lösung mit höchstens 80 pCt Alkaligehalt bei einer Temperatur von über 100° zur Anwendung bringt

und dabei die in Reaktion tretenden Stoffe in möglichst feiner Verteilung aufeinander einwirken läßt.

A. P. 820373, 820374, 820159 vom 1. und 11. April 1904, J. Weise, Fr. Riecke und A. Barth (Koepp & Co.). E. P. 7875 vom 5. Juni 1904. Fr. P. 342168 vom 6. April 1904.
Ähnlichen Inhalts Fr. P. 367088 vom 13. April 1906 (Nitritfabrik).

PATENTANMELDUNG K. 26917. KL. 12o. RUDOLPH KOEPP & CO.
OESTRICH I. RHEINGAU.

Verfahren zur Darstellung von Formiaten.

Zusatz zur Anmerkung K. 25441.

Vom 7. März 1904.

Ausgelegt den 26. März 1906.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Anmeldung K. 25441 IV/12o geschützten Verfahrens zur Darstellung von Formiaten aus Alkalien und Kohlenoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalien durch Alkalisalze gegebenenfalls im

Gemisch mit Erdalkalihydroxyden oder durch Erdalkalihydroxyde allein ersetzt werden und die Reaktion oberhalb des Sdp. der betreffenden Lösung bzw. Suspension vorgenommen wird.

PATENTANMELDUNG K. 27701. KL. 12o. RUDOLPH KOEPP & CO.
OESTRICH I. RHEINGAU.

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalien.

Zusatz zur Anmerkung K. 25441.

Vom 2. März 1904.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des durch Anmeldung K. 25441 IV/12o geschützten Verfahrens zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalien in Gegenwart von Wasser, dadurch

gekennzeichnet, daß die Einwirkung des Kohlenoxydes auf die Alkalilösungen bei einer Temperatur vorgenommen wird, die oberhalb des Sdp. der verwendeten Lösung liegt.

No. 179515. (E. 10800.) KL. 12 o. ELEKTROCHEMISCHE WERKE G. M. B. H.
IN BITTERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck.

Vom 15. April 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 5. November 1906.

Bei der Darstellung von Formiaten aus Ätzalkalien und Kohlenoxyd in der Wärme und unter Druck hat man es bis jetzt für notwendig gehalten, das Ätzalkali in möglichst feiner Verteilung anzuwenden. Nach einigen Verfahren wird das Ätzalkali zu diesem Zweck fein gepulvert und eventuell auch noch mit Verteilungsmitteln, wie Kalk und Kohle, vermischt; bei anderen Verfahren verwendet man es in Lösungen, die man durch Rührwerke mit dem Strom von Kohlenoxyd in innige Berührung bringt,

Es ist nun gefunden worden, daß es nicht notwendig ist, das Ätzkali in fein gepulverter Form zu verwenden, sondern daß eine theoretische Ausbeute auch dann erzielt wird, wenn es in groben Stücken von Erbsengröße und darüber, und zwar ohne jede Beimischung von Verteilungskörpern, wie Kalk oder Kohle, zur Anwendung gelangt. Zur Ausführung des Verfahrens genügt es, daß man das Ätzkali des Handels in größere Stücke zerschlägt und sie mit dem Feuchtigkeitsgehalt, den sie besitzen, etwa bis 4 pCt, in den Reaktionsapparat bringt und das Kohlenoxydgas unter Druck bei einer Anfangstemperatur von 100 bis 120° (d. h. im Heizkörper gemessen) auf die Stücke einwirken läßt. Die Stücke werden durch ein geeignetes Rührwerk in Umdrehung versetzt, und es hat sich gezeigt, daß bei dieser Arbeitsweise die Bildung von Formiaten unter Wärmeentwicklung sofort eintritt. Das an den Oberflächen der Ätzalkalstücke gebildete Formiat fällt ab, so daß das Gas stets von neuem auf die von dem Formiat befreiten Ätzalkalstücke zur Einwirkung gelangen kann und das gesamte Ätzalkali in kurzer Zeit in Formiat umwandelt.

Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des angewendeten Ätzalkalis umgewandelt sind, setzt man etwas Wasser, jedoch nur etwa 2 pCt des angewendeten Ätznatrons, hinzu, um die bereits staubförmig gewordene Masse zusammenzuballen und so die bis dahin noch nicht vollständig umgesetzten Ätznatronstücke freizulegen. Das zugesetzte Wasser dient hierbei nicht etwa als Überträger des Kohlenoxydes auf das Ätzalkali, sondern übt eine rein physikalische Wirkung aus. Die Reaktion ist bei diesem Verfahren derartig schnell und heftig, daß bereits nach kurzer Einwirkungsdauer eine Kühlung notwendig ist.

Es soll hier erwähnt werden, daß Berthelot bereits durch Laboratoriumsversuche gezeigt hat, daß die Herstellung von Formiat aus Kohlenoxyd und Ätzkali möglich ist (vergl. Annales de chimie et de physique, 3. Serie, Band 46, S. 479). Berthelot stellte das Formiat in der Weise her, daß er 10 g leicht befeuchtetes Ätzkali in einem $\frac{1}{2}$ Literkolben mit reinem Kohlenoxyd zusammenbrachte, den Kolben zuschmolz und im Wasserbade lange Zeit bei 100° erhitze. Beim Öffnen des Kolbens zeigte sich, daß ein Vakuum entstanden war und sich Formiat gebildet hatte.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß dieses versuchsweise ausgeführte Verfahren mit dem vorliegenden, das sich auf die technische Herstellung von Formiat unter erhöhtem Druck von mindestens 1 Atmosphäre Überdruck und bei Temperaturen von etwa 150 bis 170° unter Anwendung von Ätzalkali in groben Stücken bezieht, nicht in Beziehung gebracht werden kann.

Denn es ist bekannt, daß man technisch Formiat in der von Berthelot angegebenen Weise nicht herstellen kann. Es ist vielmehr notwendig, unter erheblichem Druck von etwa 6 bis 7 Atmosphären und bei Temperaturen von etwa 150 bis 170° zu arbeiten (vergl. Patentschrift 86419). Berthelot konnte bei seinen Versuchen nur einen kleinen Druck im Anfang erhalten haben. Ferner kann aber bei einer Substanzmenge von 10 g, wie sie Berthelot anwendete, von der Anwendung des Ätzkalis in groben Stücken nicht die Rede sein. Berthelot gibt nicht an, daß er das Ätzkali in einem ganzen Stück anwendete, und dies ist auch ausgeschlossen, weil man dann, wie Versuche ergeben haben, unter den von Berthelot angegebenen Verhältnissen keine Luftleere erhält. Es kann noch hinzugefügt werden, daß Berthelot bei seinen Versuchen mit reinem Kohlenoxyd arbeiten konnte, während in der Technik nur ein Generatorgas von etwa 32 pCt Kohlenoxydgehalt in Frage kommen kann. Die Verhältnisse, unter denen Berthelot arbeitete, sind daher mit dem vorliegenden Verfahren nicht zu vergleichen, und es ergibt sich ohne weiteres, daß sie zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen.

Das vorliegende Verfahren hat dem Verfahren nach Patentschrift 86419 gegenüber den

Vorteil, daß die Ätzalkalien nicht zu mahlen und zu mischen sind, eine Arbeit, die, wie jeder Techniker weiß, höchst unangenehm ist, und bei welcher das Ätznatron namentlich bei feuchtem Wetter leicht Kohlensäure und Wasser anzieht, so daß dabei Verluste entstehen bezw. das Ätznatron infolge des hohen Feuchtigkeitsgehaltes zur Darstellung von Formiat ungeeignet wird. Da dem Ätzalkali Verteilungskörper nicht zugemischt werden, ist das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Formiat sofort handelsfertig und verwendungsfähig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus festem Ätzalkali und Kohlenoxyd in der Wärme unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß das Ätzalkali in groben Stücken und ohne Beimischung von Verteilungsstoffen zur Verwendung gelangt und während der Einwirkung des Kohlenoxyds durch ein Rührwerk bewegt wird.

Fr. P. 362417 vom 15. Januar 1906. E. P. 772, 1906 (Konvent. vom 15. April 1905).

No. 169730. (H. 30043.) Kl. 12 o. DR. MAX HAMEL IN GRÜNAU, MARK.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.

Vom 6. März 1903.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Die Gewinnung fast wasserfreier Ameisensäure aus Formiaten mittelst Mineralsäuren ist bisher nur indirekt möglich gewesen. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Ameisensäure in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure konnte die Umsetzung der trockenen Formiate nur mit einer höchstens 60° Bé. starken Schwefelsäure bewirkt werden; die dabei erhaltene verdünnte Ameisensäure mußte sodann durch wiederholte Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure nach dem von Maquenne angegebenen Verfahren konzentriert werden. Die Mischung des trockenen Formiats mit der Schwefelsäure ist aus verschiedenen Gründen nicht so exakt zu bewirken, daß eine gute Ausbeute zu erzielen ist. Andererseits sind bei der wiederholten Destillation mit 66 gradiger Schwefelsäure größere Verluste nicht zu vermeiden, deren Höhe Maquenne mit etwa 5 pCt für jede Destillation angibt, welche aber in der Praxis bedeutend größer zu sein pflegen.

Versuche haben nun ergeben, daß man eine höchst konzentrierte Ameisensäure direkt in einmaliger Destillation aus Formiaten gewinnen kann, ohne daß irgendwelche Zersetzungen anderer Art zu befürchten sind, wenn man das Formiat der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure aussetzt, nach dem es in einer Flüssigkeit gelöst wurde, welche bei der Destillation die Ameisensäure nicht verdünnt. Als ein solches Lösungsmittel kommt in erster Linie konzentrierte Ameisensäure selbst in Betracht.

Dieses den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren führt man beispielsweise bei Anwendung von Ameisensäure und Natriumformiat so aus, daß man zunächst 100 kg trockenen Formiats in etwa 100 kg 90 prozen-

tiger Ameisensäure einträgt und dann allmählich, eventuell unter Köhlen, etwa 75 kg Schwefelsäure 66° Bé. einlaufen läßt. Dem Reaktionsgemisch fügt man dann von neuem und in gleicher Weise 100 kg Formiat und 75 kg 66 gradiger Schwefelsäure hinzu und wiederholt dieses so oft, als das betreffende Gefäß aufzunehmen vermag, ohne daß es des Zusatzes neuer Mengen Ameisensäure zum Lösen bedarf. Es fällt hierbei neutrales Sulfat aus, von welchem die Ameisensäure in bekannter Weise durch Destillation getrennt wird. Statt der etwa 90 pCt starken Ameisensäure, welche nach diesem Beispiel gewonnen wird, erhält man in gleicher Weise eine solche von 99 bis 100 pCt, wenn man zum Lösen eine Ameisensäure dieser Stärke und auf je 100 kg trockenen Formiats etwa 70 kg Schwefelsäuremonohydrat anwendet, und man gelangt auch bei Verarbeitung von feuchtem Formiat zu demselben Ergebnis, wenn man eine rauchende Schwefelsäure benutzt, deren Anhydridgehalt dem Feuchtigkeitsgehalt des Formiats entsprechend gewählt ist.

Von der nach Beendigung der Reaktion abdestillierten Ameisensäure kann man für eine neue Operation die erforderliche Menge entnehmen, so daß es nur nötig ist, für den Beginn der Fabrikation besondere Ameisensäure zu beschaffen. Man kann aber auch einen entsprechend großen Teil der Reaktionsflüssigkeit welche die für die Operation erforderliche Menge Ameisensäure enthält, anstatt der abdestillierten Ameisensäure als Lösungsmittel zur Ausführung der Operation benutzen.

Der Zusatz einer größeren als der zur Bildung eines neutralen Sulfats erforderlichen Menge Schwefelsäure, wie ein solcher bisher aus bestimmten Gründen für notwendig erachtet wurde, ist bei diesem Verfahren über-

flüssig und würde nur zur Bildung von Bisulfat dienen, welches auf die vorhandene Ameisensäure in keiner Weise schädlich einwirkt, wohl aber als Träger der Schwefelsäure zur Zersetzung weiterer Mengen Formiats benutzt werden kann. Das Verfahren ermöglicht daher selbst bei der Verarbeitung eines rohen Formiats ohne weiteres die Darstellung einer technisch chlorfreien Säure, deren Stärke nur abhängig ist von der Stärke der zum Lösen verwendeten Ameisensäure und derjenigen der verwendeten Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure läßt sich, wie bereits angedeutet, nicht nur als solche, sondern auch in Form eines sauren Sulfats in ganz analoger Weise für das vorliegende Verfahren benutzen. Saures Sulfat wirkt, wie bekanntlich auch sonst bei der Fabrikation flüchtiger Säuren, genau wie konzentrierte Schwefelsäure, und zwar insoweit, als die Gesamtmenge der in dem sauren Sulfat enthaltenen Schwefelsäure über die dem neutralen Sulfat entsprechende Menge hinausgeht.

Auch hierbei erfolgt glatt die quantitative Umsetzung in konzentrierte Ameisensäure und in neutrales Sulfat, während eine solche nach den für die Herstellung anderer flüchtiger Säuren bekannten Methoden wegen der bei diesen erforderlichen hohen Temperatur ausgeschlossen ist.

Für die Darstellung konzentrierter Essigsäure aus Acetaten ist ein anscheinend ähnliches Verfahren geschützt, welches sich jedoch bei näherer Prüfung als durchaus verschieden vom Obigen erweist. Es bezweckt die Darstellung hochprozentiger Essigsäure aus essigsaurem Kalk und soll die Nachteile der bisher üblichen Methoden, und zwar:

1. das Steifwerden der Reaktionsmasse infolge Hydratisierung des ausgefallten schwefelsauren Kalkes und die damit verbundene schlechte Ausbeute,

2. die Zersetzung der angewendeten konzentrierten Schwefelsäuren durch die teerartigen Verunreinigungen des rohen essigsauren Kalkes und die dadurch bewirkte weitere Verunreinigung der Essigsäure durch schweflige Säure vermeiden und gleichzeitig

3. die Gewinnung einer möglichst starken Säure dadurch ermöglichen, daß das bisher zur Vermeidung der beiden angeführten Nachteile in irgendeiner Form hinzugesetzte Wasser fortbleiben kann.

Dieses Verfahren bezieht sich also lediglich auf die Verarbeitung des rohen essigsauren

Kalkes und ist auch sinngemäß nur allein auf dieses Salz anwendbar.

Eine Anwendung auf die Zersetzung eines im großen leicht rein darstellbaren Salzes, z. B. des Natriumacetats, würde nach der Begründung der Patentschrift widersinnig erscheinen und die Fabrikation unnütz verteuern.

Aus denselben Gründen würde aber auch die Übertragung des Verfahrens auf die Darstellung von Ameisensäure aus Formiaten zwecklos erscheinen, da die in Betracht kommenden Formiate im Großbetriebe in solcher Reinheit gewonnen werden, daß aus ihnen ohne weiteres eine technisch reine Säure erhalten werden kann. Bei der Darstellung der Ameisensäure stößt man jedoch auf eine andere Schwierigkeit, wie sie bei der Essigsäure selbst bei Gegenwart der stärksten Schwefelsäure nicht zu befürchten ist. Konzentrierte Ameisensäure wird schon bei niedriger Temperatur allmählich, bei steigender Temperatur schneller, durch eine konzentrierte Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Daran scheiterte bisher die Gewinnung einer Säure von mehr als etwa 65 bis 70 pCt Gehalt direkt aus Formiat und Schwefelsäure vollständig, und selbst diese läßt sich nur bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln ohne Verlust herstellen. Daß bei Verwendung einer 66° Bé. starken oder stärkeren Schwefelsäure eine Zersetzung der Ameisensäure vermieden werden kann, war daher nicht ohne weiteres anzunehmen, zumal bei der Mischung des Formiats mit der konzentrierten Schwefelsäure wenigstens lokal eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, welche eine heftige Zersetzung zu veranlassen pflegt, und es ist ein sowohl unerwarteter als technisch sehr bedeutungsvoller Erfolg dieses Verfahrens, daß z. B. die Möglichkeit gegeben wird, aus Formiat und stärkster Schwefelsäure sofort eine 100 prozentige Ameisensäure zu erhalten, ohne daß die geringste, andernfalls unausbleibliche Zersetzung eintritt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat in konzentrierter Ameisensäure löst und diese Lösung direkt mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt.

A. P. 806660 vom 27. Februar 1904. Fr. P. 341764 vom 30. März 1904. E. P. 7534 vom 30. März 1904.

No 182691. (H. 37346.) KL. 12 o. NITRITFABRIK AKTIENGESELLSCHAFT
IN CÖPENICK B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.

Zusatz zum Patente 169730 vom 6. März 1903.

Vom 23. April 1904

Ausgelegt den 13. September 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat in konzentrierter Ameisensäure löst und diese Lösung direkt mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt.

Versuche haben nun ergeben, daß sowohl bei der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure wie mit sauren Sulfaten die konzentrierte Ameisensäure als Lösungsmittel durch die konzentrierte Essigsäure ersetzt werden kann, insbesondere in den Fällen, in welchen geringere Mengen konzentrierter Essigsäure in dem Destillat die Verwendung der konzentrierten Ameisensäure als solche nicht beeinträchtigen.

Auch nach diesem Verfahren kann die Reaktionsmasse selbst, welche das zum Lösen des Formiats erforderliche Lösungsmittel mit neutralem Sulfat gemischt darstellt, stets wieder zum Lösen neuer Mengen Formiat benutzt werden, ohne daß der Zusatz weiterer Mengen konzentrierter Essigsäure oder Ameisensäure erforderlich ist.

Bei der Verwendung von Essigsäure an Stelle von Ameisensäure zum Lösen des Formiats können dieselben Mengenverhältnisse angewendet werden wie bei dem Verfahren des

Hauptpatentes. Es würden demnach folgende Mischungsverhältnisse zweckentsprechend sein: Etwa 100 kg Formiat werden in ungefähr 100 kg konzentrierter Essigsäure, von welcher auch mehr oder weniger genommen werden kann, eingetragen und zu diesem Gemisch etwa 75 kg Schwefelsäure von 66° Bé. zugegeben.

Dem Reaktionsgemisch würde man dann wieder in gleicher Weise 100 kg Formiat und 75 kg Schwefelsäure hinzufügen und dies so oft wiederholen, als es die Größe des betreffenden Gefäßes gestattet. Das Reaktionsgemisch selbst kann dann wieder von neuem an Stelle von Essigsäure oder von Ameisensäure gemäß den Angaben im Hauptpatent zum Lösen benutzt werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 169730 geschützten Verfahrens zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Essigsäure an Stelle von Ameisensäure zur Auflösung der mit Schwefelsäure oder sauren Sulfaten zu zersetzenden Formiate verwendet.

No. 182776. (H. 35041.) KL. 12 o. NITRITFABRIK AKTIENGESELLSCHAFT
IN CÖPENICK B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.

*Zusatz zum Patente 169730 vom 6. März 1903. *)*

Vom 22. Dezember 1903.

Ausgelegt den 19. November 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Das Hauptpatent betrifft ein Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat in konzentrierter Ameisensäure löst und diese Lösung direkt mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Nach der vorliegenden Erfindung kann die konzentrierte Schwefelsäure mit gleicher Wirkung durch saure Sulfate ersetzt werden, vor allem durch das Bisulfat,

wodurch ein Weg zur vorteilhaften Verwendung dieses Nebenproduktes der Großindustrie gegeben ist.

Die sauren Sulfate ersetzen die konzentrierte Schwefelsäure, wie bekanntlich auch sonst bei der Fabrikation flüchtiger Säuren, insoweit, als die Gesamtmenge der in ihnen enthaltenen Schwefelsäure über die dem neutralen Sulfat entsprechende Menge hinausgeht.

*) Früheres Zusatzpatent: 182691.

Auch bei der Zersetzung der Formiate mit sauren Sulfaten nach dem vorliegenden Verfahren erfolgt glatt eine quantitative Umsetzung in konzentrierte Ameisensäure und neutrales Sulfat, während eine solche nach den für die Herstellung anderer flüchtiger Säuren bekannten Methoden wegen der bei diesen erforderlichen höheren Temperaturen ausgeschlossen ist.

Auch nach diesem Verfahren kann im allgemeinen die Reaktionsmasse selbst, welche das zum Lösen des Formiats erforderliche

Lösungsmittel mit neutralem Sulfat gemischt darstellt, stets wieder zum Lösen neuer Mengen Formiat benutzt werden, ohne daß der Zusatz weiterer Mengen konzentrierter Ameisensäure erforderlich ist.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des Verfahrens des Hauptpatentes, dadurch gekennzeichnet, daß die konzentrierte Schwefelsäure in Form ihrer sauren Sulfate zur Zersetzung der Formiate benutzt wird.

PATENTANMELDUNG C. 13753. KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF & MEYER AKTIENGESELLSCHAFT IN GRÜNAU B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.

Vom 1. Juli 1905.

Ausgelegt den 19. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat ohne Beimischung von Ameisensäure mit dem sauren Salze einer mehrbasischen Säure, die stärker als Ameisen-

säure ist, innig mischt und danach das Gemisch in einer Retorte mit oder ohne Rührer der Destillation unterwirft.

Fr. P. 367316 vom 21. Juni 1906. E. P. 14438, 1906 (Konvention vom 2. Juli 1905).

PATENTANMELDUNG D. 15216. KL. 12 o. DR. CHR. DEICHLER IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem basischen Ferriformiat.

Vom 26. September 1904.

Ausgelegt den 29. Juli 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem basischen Ferriformiat, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Formiate mit Ferrisalzen in konzentrierter wäßriger Lösung unter Vermeidung einer höheren Temperatur zur Umsetzung bringt.

No. 172931. (M. 26190.) KL. 12 o. DR. LEO MARCKWALD IN BITTERFELD.

Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wäßriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure.

Vom 5. Oktober 1904.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Bei der Gewinnung von Essigsäure aus essigsäuren Salzen, z. B. essigsäurem Calcium und Säure, wie Schwefelsäure, hat sich gezeigt, daß aus dem Zersetzungsgemisch die freigewordene Essigsäure schwierig zu entfernen ist. Bei dem Übertreiben durch direkte Feuerung

tritt leicht eine Zersetzung und hierdurch ein Verlust ein. Bei dem weiter angewendeten Erhitzen durch indirekten Dampf unter Anwendung des Vakuums ist eine verhältnismäßig teure Apparatur notwendig, deren Instandhaltung Schwierigkeiten bietet. In beiden Verfahren

ist ferner der Übelstand vorhanden, daß eine ziemlich hohe Temperatur angewendet werden muß, weil das Reaktionsgemisch ein schlechter Wärmeleiter ist.

Das vorliegende Verfahren umgeht die angeführten Übelstände dadurch, daß Dämpfe eines mit Wasser bezw. wässriger Säure nicht mischbaren Stoffes, der bei gewöhnlicher Temperatur zu kondensieren ist, eingeleitet werden. Besonders haben sich zu diesem Zwecke organische Körper, welche zwischen 130 bis 170° C sieden, geeignet erwiesen. Am geeignetsten ist Xylol. Man kann aber auch Petroleumdestillate oder Chlorbenzol und dergl. anwenden.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht derartig, daß man in die Mischung von essigsaurem Kalk und Schwefelsäure nach Vollendung der Reaktion unter Rühren die Dämpfe von Xylol so lange einleitet, als noch Essigsäure übergetrieben wird. Das Destillat wird kondensiert. Man erhält in dieser Weise zwei Schichten, welche einerseits aus einer Mischung von Xylol und Essigsäure und andererseits aus wässriger Essigsäure bestehen. Man trennt die Schichten. Die Mischung von Xylol und wässriger Essigsäure wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Es geschieht dies vorteilhaft in einem Kolonnenapparat in der Art, wie er bei der Rektifikation bezw. Dephlegmation von Alkohol oder Benzol benutzt wird. Es hat sich hierbei gezeigt, daß zunächst Wasser und Xylol übergehen.

Als niedrigst siedendes Gemisch geht eine Mischung von Wasser und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1 über. Darauf geht eine geringe Menge eines Zwischenlaufes, bestehend aus Xylol, Essigsäure und Wasser über, und dann kommt eine Mischung von Essigsäure und Xylol im ungefähren Verhältnis von 2 zu 1. Schließlich erhält man reines Xylol, welches in den Prozeß zurückkehren kann.

Die wässrige Essigsäure wird wiederum der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zunächst eine in der wässrigen Essigsäure gelöste geringe Menge Xylol mit Wasser gemischt übergeht.

Bei der weiteren Destillation geht der größte Teil des Wassers über, und es hinterbleibt eine etwa 98- bis 99-prozentige Essigsäure. Zu dieser wird das vorher erhaltene Gemisch von Xylol und Essigsäure hinzugegeben, wodurch bei weiterer Destillation die geringe Menge Wasser mit Xylol abgetrieben wird. Ist dann noch Xylol vorhanden, so geht dieses mit Essigsäure im konstanten Verhältnis gemischt über, und es hinterbleibt reine, völlig wasserfreie Essigsäure.

Man kann 79 kg essigsauren Kalk und 50 kg Schwefelsäure von 66° Bé. in einem Rührkessel mischen und so lange Xylol ein-

leiten, bis in das Destillat keine Essigsäure mehr übergeht. Im allgemeinen wird man 100 kg Xylol brauchen. Die Menge läßt sich aber nicht vorher bestimmen, da sie von den Dimensionen des gebrauchten Apparates, der Schnelligkeit der Destillation u. dergl. abhängt.

Das Verfahren ist auch derartig auszuführen, daß wässrige Essigsäure an Stelle des Gemisches von essigsauren Salzen und Säuren dem gleichen Verfahren der fraktionierten Destillation nach Zusatz der mit Wasser oder wässriger Essigsäure nicht mischbaren, vergasbaren und kondensierbaren Stoffen unterworfen wird.

Das Verfahren ist von der Gegenwart der Mineralsalze nicht abhängig, doch hat das Verfahren für die Gewinnung von Essigsäure in Gegenwart von Salzen besonderes Interesse, weil die Essigsäure durch direkte Abdestillation schwer vollständig zu entfernen ist, oder man müßte eine erhebliche Überhitzung gegenüber der Temperatur, bei welcher unter dem betreffenden Drucke ein Sieden stattfinden soll, anwenden. Für die Entfernung der Essigsäure aus dem Gemische kommt in Betracht, daß Xylol und Essigsäure ein Siedepunktminimum bilden, was nicht vorauszusehen war, da eine Voraussage über derartige Verhältnisse auf Grund der heutigen theoretischen Kenntnisse überhaupt nicht möglich ist.

Es ist bekannt, wasserhaltige Alkohole zusammen mit einer mit Wasser nicht mischbaren, kondensierbaren Flüssigkeit der fraktionierten Destillation zwecks Gewinnung von wasserfreiem Alkohol zu unterwerfen. Durch dieses Verfahren konnte aber die Gewinnung von Essigsäure nach dem vorliegenden Verfahren nicht vorausgesagt werden. Essigsäure und Alkohol sowie Essigsäure (bezw. Alkohol) einerseits und Xylol andererseits sind durchaus nicht miteinander verwandt. Eine Vorausberechnung der Zusammensetzung des Dampfes bei der Destillation ist nun nur in bestimmten Fällen möglich. Young, „Fractional Distillation“, London 1903, erklärt ausdrücklich, daß die Zusammensetzung des Dampfes bei Substanzen, welche nicht eng miteinander verwandt sind, nur unter bestimmten, ausnahmsweise eintreffenden Voraussetzungen berechnet werden kann (S. 110 Nr. 3). Besonders läßt sich eine Voraussage dann nicht treffen, wenn es sich um ein Gemisch von drei Komponenten handelt (Young, S. 145). In diesem Falle sind die Verhältnisse derartig kompliziert, daß eine Voraussage über die tatsächlich eintretenden Verhältnisse nicht gemacht werden kann (Young, S. 251). Unter diesen Umständen war nach dem Verhalten des Xylols zu Alkohol und Wasser nicht das Verhalten des Xylols zu Essigsäure und eventuell Wasser vorauszusagen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von wässriger, eventuell salzhaltiger Essigsäure, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Destillation in Gegenwart von mit wässriger Essigsäure nicht mischbaren, flüchtigen Flüssigkeiten ausführt.

No. 161882. (V. 4625.) KL. 12 o. VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.

Vom 30. März 1902.

Ausgelegt den 5. Februar 1903. — Erteilt den 29. Mai 1905.

Die Darstellung von Anhydriden organischer Säuren aus den entsprechenden Salzen der Alkalien und alkalischen Erden mittelst Sulfurylchlorid oder Gemischen von Chlor und Schwefligsäure ist bekannt. Man nimmt zur Darstellung der Anhydride auf 1 Molekül Sulfurylchlorid vorteilhaft 4 Moleküle eines Alkali- oder 2 Moleküle eines Erdalkalisalzes der betreffenden Säure.

Bisher erhielt man die besten Ausbeuten an Anhydriden aus den Salzen der Alkalien, während das Arbeiten mit Salzen der alkalischen Erden weniger günstig verlief. Dabei machte sich besonders das gleichzeitige Auftreten von größeren Mengen an Säurechlorid bemerkbar, das sich schwierig mit noch unangegriffenen organischsauren Salzen des Rückstandes umsetzt. Es entstehen Verluste, und man erhält ein mit Säurechlorid verunreinigtes Anhydrid. Es wurde nun gefunden, daß Gemische von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden die Herstellung der Anhydride ebenso leicht bewerkstelligen lassen wie die reinen Alkalisalze allein.

Die Anwendung solcher Gemische ist neu, verhindert das gleichzeitige Auftreten von störenden Säurechloriden und bietet gleichzeitig den Vorteil, daß man Erdalkalisalze, wie beispielsweise essigsauren Weiß- oder Graukalk, für die Darstellung von Essigsäureanhydrid verwenden kann. Wie das Calciumsalz verhalten sich auch die anderen Salze der alkalischen Erden.

Im folgenden soll das Verfahren im einzelnen beschrieben werden:

Das trockene Salzgemisch wird in geschlossenen, gut zu kühlenden Gefäßen mit dem Sulfurylchlorid unter beständigem Kühlen und

Mischen gut durcheinander gearbeitet und das dabei gebildete Anhydrid wird aus der Reaktionsmasse entweder durch Destillation unter vermindertem Luftdruck und unter Rühren oder durch Extraktion mittelst geeigneter Lösungsmittel gewonnen.

Z. B. 164 kg geschmolzenes gepulvertes essigsaures Natrium werden mit 158 kg trockenem essigsauren Calcium innig gemischt und dann mit 135 kg Sulfurylchlorid unter beständigem Mischen und Kühlen zersetzt. Das gebildete Anhydrid wird abdestilliert. Ausbeute von 90 pCt und mehr an Anhydrid. Für aromatische Säuren nimmt man z. B. auf 1 Molekül Sulfurylchlorid 2 Moleküle trockenes benzoesaures Natrium und 1 Molekül benzoesaures Calcium.

Bei diesen Mengenverhältnissen erhält man die besten Ausbeuten. Steht jedoch ein sehr billiges Calciumsalz oder anderes billiges Erdalkalisalz zur Verfügung, dann wird man verhältnismäßig mehr des letzteren anwenden; die Preise der zu verwendenden Materialien sind maßgebend für die Wahl des vorteilhaftesten Mischungsverhältnisses.

Schon Zusätze von 10 bis 15 pCt an Alkalisalzen zu den organischsauren Salzen der Erdalkalien verhindern das lästige Auftreten von Chloriden dieser Säuren neben den Anhydriden derselben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, insbesondere der Fettsäuren, aus deren Salzen und Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man von Gemischen der trockenen Alkali- und Erdalkalisalze ausgeht.

No. 163103. (V. 4734.) KL. 12o. VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.

Zusatz zum Patente 161882 vom 30. März 1902.

Vom 26. Juni 1902.

Ausgelegt den 10. August 1903. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren geschützt, welches in der Herstellung von Säureanhydriden mittelst Sulfurylchlorids aus einem Gemisch der betreffenden Salze der Alkalien und alkalischen Erden besteht. Die Anwendung dieses Gemisches bietet den Vorteil, die Benutzung der Salze der alkalischen Erden mit dem Erfolge einer einigermaßen brauchbaren Ausbeute überhaupt erst zu ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß die gleiche Wirkung auch erzielt wird, wenn zur Zersetzung des Salzgemisches die Chloride der Phosphorsäure oder der Kohlensäure benutzt werden. Es ist auch hier wie für das Verfahren des Hauptpatents festgestellt worden, daß eine der alleinigen Verwendung der Erdalkalisalze gegenüber weit überlegene Ausbeute erzielt wird und daß die Bildung beigemischten Chlorids vermieden wird, so daß anstatt des teuren essigsauren Natriums teilweise das sehr viel billigere Kalksalz verwendet werden kann.

Beispiele:

a) 164 kg trockenes essigsaures Natrium und 158 kg trockenes essigsaures Calcium werden

gut gemischt und in geeigneten Rührgefäßen mit 153,5 kg Phosphoroxychlorid unter Abkühlen zersetzt. Das Anhydrid wird aus dem Reaktionsprodukt durch Destillation gewonnen.

b) 164 kg trockenes essigsaures Natrium und 158 kg trockenes essigsaures Calcium werden gut gemischt und mit 198 kg Kohlenoxychlorid (Phosgengas) behandelt, indem man letzteres in geeigneten Gefäßen über ebenerwähntes Salzgemisch in der Wärme leitet und das Anhydrid abdestilliert.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 161882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische der trockenen Alkali- und Erdalkalisalze nicht mit Sulfurylchlorid, sondern mit den Chloriden der Phosphorsäure und Kohlensäure behandelt.

No. 167304. (V. 4830.) KL. 12o. VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.

Zusatz zum Patente 161882 vom 30. März 1902.

Vom 26. Juni 1902.

Ausgelegt den 18. September 1905. — Erteilt den 11. Dezember 1905.

Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren zur Herstellung von Anhydriden organischer Säuren werden der Zersetzung mit Sulfurylchlorid Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen der betreffenden organischen Säuren unterworfen, wodurch sowohl die Ausbeute an reinem Produkt verbessert, wie auch das Verfahren wohlfeiler und einfacher gestaltet wird.

Es wurde nunmehr gefunden, daß diejenigen Vorteile, welche sich aus der Benutzung der Salzgemische ergeben, auch bei Anwendung der Komponenten des Sulfurylchlorids, nämlich

schwefliger Säure und Chlor, erzielt werden. Auch hier wird die Ausbeute qualitativ und quantitativ durch die Anwendung der Salzgemische verbessert und das Verfahren verbilligt.

Das Verfahren soll im folgenden an einem Beispiel näher beschrieben werden.

Auf das trockene Salzgemisch läßt man in geeigneten Apparaten ein richtiges Gemisch von Chlor und schwefliger Säure mit kleinem Überschuß von schwefliger Säure einwirken.

Anfangs werden bei Gegenwart von nur Spuren von Feuchtigkeit durch die schweflige

Säure kleine Mengen der organischen Säure als Hydrat freigemacht. Organische Säuren wirken, wie bekannt, als Kontaktsbstanzen bei der Vereinigung von Chlor und schwefeliger Säure zu Sulfurylchlorid, welches sofort aus dem Salzmisch Säureanhydrid freimacht. Letzteres wirkt sofort wieder katalytisch auf Chlor und schwefelige Säure, und sogleich erzeugt das neu gebildete Sulfurylchlorid weiter freies Anhydrid, bis der Prozeß beendet ist. Die erzeugte Reaktionswärme wird durch äußere Abkühlung des Apparates weggenommen und das Anhydrid schließlich unter Erhitzen abdestilliert, wobei ein in Gang gesetztes geeignetes Rührwerk während der ganzen Prozedur und zuletzt auch Anwendung von Vakuum gute Dienste leistet.

Man bringt in ein geeignetes Gefäß ein inniges Gemenge von 164 kg gepulvertem, geschmolzenem, essigsäurem Natrium und 158 kg reinem oder 200 kg grauem, trockenem, essig-

saurem Calcium und läßt darauf ein gasförmiges Gemisch von 71 kg Chlor und 64 kg schwefeliger Säure nebst kleinem Überschuß an letzterem unter Rühren und Kühlen anfangs langsam, dann rascher einwirken, bis der Prozeß beendet ist. Das gebildete Säureanhydrid wird durch Erhitzen abdestilliert. Wie das Natriumsalz wirkt das Kaliumsalz, und wie das Calciumsalz wirken die anderen Salze der alkalischen Erden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 161882 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen nicht mit fertigem Sulfurylchlorid, sondern mit einem gasförmigen Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd behandelt.

No. 171787. (V. 5786.) KL. 12o. VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.

*Zusatz zum Patente 161882 vom 30. März 1902. *)*

Vom 1. Dezember 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren geschützt, welches in der Herstellung von organischen Säureanhydriden mittelst Sulfurylchlorid aus einem Gemisch der betreffenden Salze der Alkalien und alkalischen Erden besteht. Die Anwendung dieser Gemische hat den technischen Effekt, die Benutzung der Salze der organischen Säuren Erdalkalien mit dem Erfolge guter Ausbeuten an Anhydrid zu ermöglichen. Bisher war es sehr schwierig, aus den Erdalkalisalzen der organischen Säure und Sulfurylchlorid Säureanhydrid erfolgreich zu gewinnen.

Es wurde nun gefunden, daß nicht nur Zusätze von Alkalisalzen organischer Säuren zu ebensolchen Erdalkalisalzen mittelst Sulfurylchlorid gute Ausbeuten an Säureanhydrid im Gefolge haben, sondern auch Zusätze von Alkalisalzen anorganischer Säuren, wie der Phosphate, Sulfate, Chloride usw. zu den organischen Säuren Salzen der Erdalkalien, wobei die erforderliche Sulfurylchloridmenge nur aus der Menge des angewendeten Erdalkalisalzes der organischen Säure berechnet und angewendet wird.

Diese Zusätze haben keineswegs den Charakter eines Verdünnungsmittels, sondern sie nehmen vollkommen Anteil an der chemischen Umsetzung. Das Gemisch verhält sich so, wie wenn es sich in wässriger Lösung befände, in der nach bekannten Grundsätzen alle möglichen Salze als vorhanden angesehen werden; z. B. sind in einer Mischung, welche aus essigsäurem Kalk, Chlornatrium und Sulfurylchlorid zusammengesetzt wurde, auch Chlorcalcium und essigsäures Natrium gegenwärtig zu denken. Es ist also nicht nötig, z. B. die bekannte Umsetzung des essigsäuren Kalks mit schwefelsäurem Natron zu essigsäurem Natron und Gips zunächst durchzuführen, sondern es genügt, dem trockenen, essigsäuren Kalk trockenes, schwefelsäures Natron zuzufügen, um ein annähernd ebenso günstiges Resultat zu erzielen, als wenn man das in dem Hauptpatent beschriebene Gemisch von essigsäurem Natron und essigsäurem Kalk angewendet hätte.

So werden z. B. 2 Moleküle essigsäures Kalksalz mit 1 Molekül Sulfurylchlorid unter Zusatz von etwa 30 pCt eines wasserfreien Alkalisalzes einer anorganischen Säure sorg-

*) Frühere Zusatzpatente: 163103 und 167304.

fältig unter Abkühlen gut gemischt und das Essigsäureanhydrid aus dem Gemisch unter Rühren durch Destillation mit oder ohne Vakuum gewonnen.

Beispiel.

316 kg trockenes, essigsäures Calcium, 100 kg und mehr trockenes Natriumsulfat usw., 135 kg Sulfurylchlorid werden unter guter Kühlung gut gemischt und das Essigsäureanhydrid alsdann durch Destillation gewonnen.

Was nun hier von den ebenerwähnten Salzgemischen aus Alkalisalzen anorganischer und Erdalkalisalzen organischer Säuren neben Verwendung von Sulfurylchlorid gilt, dasselbe gilt auch von ebendenselben Salzgemischen bei Anwendung anderer Säurechloride an Stelle des Sulfurylchlorids wie des Phosphoroxychlorids, des Kohlenoxychlorids (Phosgengas) und eines Gemisches von Chlor und Schwefligsäure (vergl. die Zusatzpatente 163103 und 167304 zu Patent 161882).

Die Gasgemische können auch unter Druck eventuell bis zur Verflüssigung angewendet werden.

Beispiele.

a) 316 kg trockener, essigsaurer Kalk, 100 kg und mehr trockenes Natriumsulfat oder -phosphat oder -chlorid, 153,5 kg Phosphoroxychlorid werden unter Abkühlung gut gemischt und daraus durch Destillation das Säureanhydrid gewonnen.

b) 316 kg trockener, essigsaurer Kalk, 100 kg und mehr trockenes Natriumsulfat oder -phosphat usw., 198 kg Phosgengas werden gut

zusammengemischt und daraus das Säureanhydrid durch Destillation gewonnen.

c) 316 kg trockener, essigsaurer Kalk und 100 kg und mehr Natriumsulfat usw. werden gemischt. Darauf läßt man ein Gemisch von 71 kg Chlor und 64 kg schweflige Säure unter Mischen und Abkühlen einwirken, bis der Prozeß beendet ist; das gebildete Essigsäureanhydrid wird abdestilliert.

Auch andere Säuren als die einbasischen Fettsäuren geben die gleiche Reaktion. Im folgenden soll ein Beispiel gegeben werden:

1 Molekül Sulfurylchlorid läßt man einwirken auf 2 Moleküle benzoesaures Calcium, gemischt mit der etwa einem Drittel bis zur Hälfte und mehr dieser 2 Moleküle äquivalenten Menge von trockenem Natriumsulfat oder Natriumchlorid, z. B. auf 564 Teile Calciumbenzoat und 135 Teile Sulfurylchlorid werden noch beigemischt etwa 90 bis 142 Teile trockenes Natriumsulfat oder etwa 80 bis 120 Teile trockenes Kochsalz.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 161882, 163103 und 167304 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Kohlenoxychlorid oder mit einem Gemisch von Chlor und schwefliger Säure zu behandelnden Erdalkalisalze einbasischer organischer Säuren nicht mit Alkalisalzen organischer Säuren, sondern mit Alkalisalzen anorganischer Säuren vermischt.

No. 171146. (S. 21166.) KL. 12 o. DR. RUDOLF SOMMER IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride.

Vom 25. Mai 1905.

Ausgelegt den 11. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride bestehen:

a) in der Umsetzung von Säurechloriden mit Säuren oder Säuresalzen,

b) in der Umsetzung zwischen den Säuren und Phosphorpentoxyd,

c) in dem Überleiten von Phosgen- oder Schwefelkohlenstoffdämpfen über die erhitzten Salze,

d) in der Wechselwirkung zwischen Sulfurylchlorid und Salzen der Säuren,

e) in der Einwirkung von Chlor- und Schwefeldioxydgas auf die Salze,

f) in der Behandlung der Salze mit aromatischen Sulfosäurechloriden und

g) mit Chlorschwefel.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Säuren in einfachster Weise und mit vorzüglichen Ausbeuten in ihre Anhydride überführen lassen, wenn man Siliciumtetrafluorid auf die erwärmten, entwässerten Salze der Säuren einwirken läßt.

Ist einerseits die Verwendung dieses Körpers für die Darstellung von Anhydriden neu und das Resultat der Einwirkung ein nicht voraussehendes, so bedeutet andererseits die Verwendung des Tetrafluorides als eines leicht

und billig zu beschaffenden Körpers einen sehr erheblichen technischen Fortschritt; dieser wird noch dadurch vergrößert, daß der nach dem Abdestillieren des Anhydrides verbleibende Rückstand durch Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Sand neuerdings auf Tetrafluorid verarbeitet werden kann, so daß nunmehr die Anhydrierung der Säuren auf die Verwendung von Schwefelsäure, Sand und eine einmal zu beschaffende Menge von Flußspat oder einem anderen Fluorid zurückgeführt werden kann. Mit der durch Liebigs Annalen (S. 260 ex 1892) bekannt gewordenen Entstehung der Säurechloride durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf organische Säuren und deren Alkalisalze hat das vorliegende Verfahren nichts gemein, da bei der Verwendung von Siliciumchlorid an Stelle des in den folgenden Beispielen benutzten Siliciumfluorids kein Säureanhydrid entsteht.

Folgende Beispiele mögen das Verfahren erläutern:

1. Das z. B. durch Erhitzen von 2 Teilen Flußspat und 2 Teilen Sand mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Tetrafluorid wird erst durch ein erwärmtes Gemisch von Sand und Schwefelsäure und dann in 1 Teil auf etwa 200 bis 220° erhitztes, entwässertes Natriumacetat eingeleitet; das Gas wird rasch absorbiert; wenn die Absorption nachläßt, beginnt das gebildete Anhydrid überzudestillieren;

das unverbrauchte Gas wird in ein zweites und drittes Absorptionsgefäß geleitet. Das in nahezu quantitativer Ausbeute entstandene Essigsäureanhydrid geht schon bei der ersten Destillation fast gänzlich bei 138° über.

2. 2 Teile des im Beispiele 1 erhaltenen Destillationsrückstandes werden mit 1 Teil Sand und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und das entweichende und getrocknete Gas in auf etwa 200° erhitztes benzoesaures Kali eingeleitet. Wenn keine Absorption mehr stattfindet, wird mit Benzin extrahiert; die bei 42° schmelzenden Kristalle stellen reines Anhydrid vor.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung organischer Säureanhydride, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die entwässerten Salze der Säuren (zweckmäßig getrocknetes) Siliciumtetrafluorid einwirken läßt.
2. Bei der Ausführung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung der nach dem Abdestillieren der Anhydride verbleibenden Rückstände zur Darstellung von Siliciumfluorid.

A. P. 806932 vom 22. Juni 1905. E. P. 11058 vom 26. Mai 1905. Fr. P. 354742.

PATENTANMELDUNG L. 18860. KL. 12o. DR. LEONHARD LEDERER IN SULZBACH (OBERPFALZ).

Verfahren zur Darstellung von Chloriden aliphatischer Monocarbonsäuren.

Vom 26. November 1902.

Ausgelegt den 6. April 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chloriden aliphatischer Monocarbonsäuren, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man äquivalente Mengen von Phosphor und Säure mit Chlor in Wechselwirkung bringt.

No. 157816. (B. 34567.) KL. 12o. FIRMA HUGO BLANK IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Monochlorfettsäuren.

Vom 7. Juni 1903.

Ausgelegt den 26. September 1904. — Erteilt den 12. Dezember 1904.

Das vorliegende Verfahren betrifft die bereits durch Patentschriften bekannt gewordene Darstellung gechlorter Fettsäuren durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Fettsäuren und besteht darin, daß man das Sulfurylchlorid auf die Fettsäuren in Gegenwart von Chloriden

oder Anhydriden der letzteren unter schwachem Erwärmen einwirken läßt. Unter diesen Bedingungen lassen sich die Fettsäuren quantitativ in die gechlorten Säuren überführen; die Chlorierung, welche bereits bei einer unterhalb des Siedepunktes des Sulfurylchlorids liegen-

den Temperatur vor sich geht, verläuft von Anfang bis zu Ende unter gleichmäßiger Entwicklung von Salzsäuregas und schwefliger Säure ohne Auftreten von Nebenreaktionen, bis die gesamte Fettsäure in gechlorte Säure umgewandelt ist.

Es findet also hier in ähnlicher Weise wie bei der bekannten Verwendung von freiem Chlor in Gegenwart von Säurechloriden oder Anhydriden eine Erleichterung der Chlorierung statt.

Beispiele:

I. Man erwärmt 60 kg Essigsäure mit 150 kg Sulfurylchlorid und 0,6 kg Acetylchlorid auf etwa 55 bis 60°. Schon unterhalb 50° beginnt die Chlorierung. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so erhitzt man kurze Zeit über den Siedepunkt des Sulfurylchlorids und läßt sodann die Masse erkalten, wobei sie zu reiner kristallisierter Monochloressigsäure erstarrt.

II. Behufs Darstellung von Monochloressigsäure erwärmt man 60 kg Essigsäure mit 150 kg Sulfurylchlorid und 1 kg Essigsäureanhydrid auf etwa 35 bis 60° und verfährt im übrigen ganz wie im Beispiel I angegeben.

III. 88 kg Normalbuttersäure werden mit 150 kg Sulfurylchlorid und 0,6 kg Acetylchlorid in derselben Weise behandelt, wie im Beispiel I angegeben. Die erhaltene α -Chlorbuttersäure ist eine dicke, ölige Flüssigkeit.

IV. 88 kg Normalbuttersäure werden mit 150 kg Sulfurylchlorid und 1,5 kg Buttersäurechlorid oder 2 kg Buttersäureanhydrid nach den Angaben des Beispiels I behandelt. Die erhaltene Chlorbuttersäure ist, wie schon gesagt, eine dicke, ölige Flüssigkeit.

Das beschriebene Verfahren hat gegenüber den bisher bekannt gewordenen den Vorteil, daß sich keine Zersetzungsprodukte der gechlorten Fettsäuren bilden, wie es bei höherer Temperatur der Fall ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monochlorfettsäuren durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurylchlorid mit den Fettsäuren unter Zusatz von Chloriden oder Anhydriden der letzteren auf unterhalb des Siedepunktes des Sulfurylchlorids liegende Temperaturen erwärmt.

PATENTANMELDUNG St. 8894*). KL. 12o. DR. OTTO STILLICH IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze.

Vom 20. Mai 1904.

Ausgelegt den 18. Dezember 1905.

Patent-Anspruch.

Verfahren durch Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Produkt der Einwirkung

von Alkalisulfiten auf die Monochloressigsäure oder ihre Salze die schweflige Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird.

No. 183022. (N. 7993.) KL. 12o. DR. ALEXANDER NAUMANN UND DR. LUDWIG MOESER IN GIESZEN UND DR. ERNST LINDENBAUM IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure.

Vom 18. August 1905.

Ausgelegt den 29. November 1906. — Erteilt den 18. Februar 1907.

Der Erfindung liegt folgende Reaktion zugrunde: Kohlehydrate, wie die Zucker, werden durch Vanadinverbindungen, wie Vanadinperoxyd, in der Kälte oxydiert. Dabei wird das Vanadinperoxyd reduziert zu Tetroxyd, wie leicht nachzuweisen ist, wenn man eine Lösung von Rohrzucker mit einer sauren Lösung von Vanadinperoxyd zusammenbringt. Die gelbe

Lösung des Pentoxydes wird in die blaue des Tetroxydes verwandelt. Bei Gegenwart von Salpetersäure nimmt nun das Vanadinperoxyd wieder Sauerstoff auf und oxydiert sich zu Pentoxyd. Nun gibt dieses seinen Sauerstoff wieder an den Zucker ab und geht in das Tetroxyd über, welches alsdann von neuem durch die Salpetersäure zu Pentoxyd oxydiert

*) Erteilt als D. R. P. 185183; siehe Nachtrag.

wird so und fort. Das Vanadinpentoxyd, das nur in ganz geringen Mengen vorhanden zu sein braucht (bei 1 g Zucker 0,001 bis 0,002 g V_2O_5), überträgt demnach den Sauerstoff der Salpetersäure auf den Zucker. Der Zucker wird dadurch direkt zu Oxalsäure oxydiert. Die Sauerstoffübertragung und die damit verbundene Oxydation des Zuckers zu Oxalsäure tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Bekanntlich entsteht auch aus Zucker und Salpetersäure allein Oxalsäure, jedoch in weit geringerer Menge als bei Anwendung von Vanadinpentoxyd als Sauerstoffüberträger. Die Bildung der Oxalsäure erfolgt ohne Vanadin viel langsamer und nur bei höherer Temperatur. Ferner entsteht bei Anwendung von Vanadinpentoxyd sofort Oxalsäure ohne Bildung von Zwischenprodukten, wogegen ohne Vanadin zunächst keine Oxalsäure gebildet wird, sondern Humussäuren, Zuckersäure und Weinsäure entstehen, die dann erst durch anhaltendes Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert werden. Endlich wird auch infolge der höheren Temperatur bei der Oxalsäurearstellung aus Zucker und Salpetersäure allein viel mehr Zucker zu wertlosem Kohlendioxyd oxydiert als bei dem vorliegenden Verfahren mit Vanadinpentoxyd. Die Anwendung des Vanadinpentoxyds, das dabei nicht verbraucht wird, sondern immer wieder zur Oxydation neuer Zuckermengen benutzt werden kann, besitzt also folgende Vorteile:

1. Der Prozeß kann ohne jede Erwärmung, also bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden.

2. Die Dauer des Prozesses beträgt nur etwa ein Drittel der Zeit, die ohne Zusatz von Vanadinpentoxyd nötig wäre. Der Zucker wird ohne auffällige Bildung von Übergangsprodukten zur Oxalsäure oxydiert.

3. Die Ausbeute an Oxalsäure ist bedeutend besser. Aus 100 g Zucker durchschnittlich 140 g Oxalsäure, sonst höchstens 80 g.

Die Angaben in Muspratts Chemie (4. Aufl., Bd. VI, 1897, S. 1378) über die vermutliche Ausbeute an Oxalsäure (aus 100 kg

Zucker sollen bis zu 125 kg Oxalsäure erhalten werden) sind unzutreffend. Abgesehen davon, daß die angegebene Menge Salpetersäure kaum theoretisch, viel weniger praktisch zur Oxydation des Zuckers zu Oxalsäure genügt, erhält man unter den angegebenen Bedingungen (auch bei Zusatz von Schwefelsäure, die begünstigend wirken soll), aus 100 g Zucker höchstens 80 g Oxalsäure (einschließlich Mutterlauge). Um die Einwirkung im Gang zu halten, mußte auf 80 bis 90° C erhitzt werden, denn bei der in Muspratt angegebenen Temperatur von 50° ging die Einwirkung derart langsam vor sich, daß selbst nach mehrtägigem Erhitzen erst ganz geringe Mengen von Oxalsäure entstanden waren. Aber auch dann, wenn man annimmt, daß die obige gute Ausbeute, etwa durch wochenlange Einwirkung bei 50°, wirklich erhalten worden wäre, bleibt die Ausbeute immer noch bedeutend hinter der nach vorliegendem Verfahren erhaltenen zurück (statt 100 bis 125 g hier durchschnittlich 140 g).

Das Verhältnis der bei vorliegendem Verfahren zweckmäßig anzuwendenden Substanzmengen ist folgendes: Auf 1 g Zucker 10 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 und 0,002 g V_2O_5 . Das Vanadinpentoxyd sowie die rückständige Salpetersäure können immer wieder zur Oxydation neuer Zuckermengen verwendet werden. Auch können die sich entwickelnden Stickoxyddämpfe in vorteilhafter Weise wieder nutzbar gemacht werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure, gekennzeichnet durch die Anwendung von Vanadinverbindungen als Sauerstoffüberträger.

Über die elektrolytische Oxydation von Zucker, angeblich zu Weinsäure, vergl. Ellis A. P. 789269 vom 9. Mai 1905.

No. 161512. (K. 25103.) Kl. 12 o.

RUDOLPH KOEPP & CO. IN OESTRICH I. RHEINGAU.

Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten.

Vom 17. April 1903.

Ausgelegt den 3. Dezember 1903. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur Darstellung von Oxalaten mit Hilfe mit Formiaten.

Ameisensaures Alkali läßt sich durch Erhitzung unter Wasserstoffabspaltung in oxalsaures Alkali überführen (Merz und Weith,

Berichte d. D. chem. Ges. 15, 1882, 1507). Diese Reaktion gibt jedoch nur bei Anwendung kleiner Mengen einigermaßen hohe Ausbeute, wobei als Erklärung angenommen wird, daß für den gewünschten Verlauf ein schnelles Erhitzen auf etwa 420° notwendig sei mit möglichst rascher Übergehung der Temperatur von 360°, natürlich ein bedenkliches Hindernis bei der Verarbeitung größerer Massen. Die Technik hat die Schwierigkeiten auf einem Umweg zu überwinden gesucht. Wenn man nämlich dem Formiat ein größeres Quantum eines indifferenten Körpers zusetzt, wie Soda (Patentschrift 111078) oder auch Natriumoxalat, so erhält man auch bei nicht schnellem Erhitzen eine genügende Ausbeute an Oxalat; dabei müssen aber jene chemisch toten Stoffe den ganzen Prozeß mit durchmachen.

Die vorliegende Erfindung beruht nun auf der bisher nicht gemachten Beobachtung, daß es jenes bisher für notwendig gehaltenen toten Ballastes, sei es nun Soda oder Natriumoxalat, gar nicht bedarf, um die Reaktion glatt und mit an das Theoretische grenzender Ausbeute durchzuführen. Es genügt nach dieser Beobachtung vielmehr, daß man die Reaktion in Gegenwart einer verhältnismäßig sehr geringen Menge von Alkali vornimmt. Hierbei wird einesteils das Formiat schnell in dünnflüssigen Zustand versetzt, andererseits wirkt das Alkali auch gewissermaßen als Katalysator insofern, als es die Wasserstoffabspaltung einleitet. Wenn man das Formiat in Gegenwart eines ganz geringen Prozentsatzes von freiem Alkali erhitzt, so wird die Masse bereits bei einer Temperatur, welche unterhalb des Schmelzpunktes des Formiats liegt, dünnflüssig wie Wasser, und gleichzeitig tritt auch bereits die Reaktion ein, welche, wenn einmal eingeleitet, außerordentlich glatt verläuft, und bei welcher es gar nicht nötig ist, besondere Rücksicht auf die Temperatur zu nehmen. Man hat allerdings bereits früher versucht, Formiat in Gegenwart von Alkali und durch Erhitzen in Oxalat überzuführen (Dumas und Stass, Ann. d. Chem. u. Pharmazie 35, 137, auch Erlenmeyer, Chemisches Zentralblatt 1868, 420), allein das Resultat war damals ein durchaus unzufriedenstellendes. Es ergab sich neben verhältnismäßig wenig Oxalat eine große Menge von Soda, wodurch natürlich das ganze Verfahren wirtschaftlich und technisch wertlos wurde. Setzt man aber, wie es nach der vorliegenden Erfindung geschieht, das Alkali in nur ganz geringer Menge zu (5 pCt werden zweckmäßig nicht überschritten), dann erhält man das oben geschilderte, so überaus zufriedenstellende Ergebnis. Mit 5 pCt Zusatz ist bereits die Ausbeute weniger günstig; es genügt für eine gute Reaktion bereits ein Zusatz von 1 pCt und noch weniger.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen auf der Hand. Es ist dabei vor allen Dingen nicht nötig, neben dem Formiat große Mengen inerter Stoffe zu erhitzen, die Reaktion verläuft äußerst glatt, man kommt mit geringerer Temperatur aus, braucht sich aber andererseits nicht ängstlich an bestimmte Temperaturgrenzen zu binden, es ergibt sich als Endprodukt sofort technisch reines Oxalat. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil besteht darin, daß das nach bekannten Verfahren gewonnene Formiat meist schon eine für die Zwecke der vorliegenden Erfindung genügend große Menge Alkali enthält und daher ohne weiteres umgesetzt werden kann. Endlich hat es bei dem vorliegenden Verfahren auf den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute gar keinen Einfluß, ob mit oder ohne Luftabschluß gearbeitet wird.

Daß bei dem vorliegenden Verfahren die Apparatur einfacher ist und nur die Hälfte des Raumes einnimmt und an Feuerungsmaterial gespart wird, sind weitere schätzbare Vorteile des Verfahrens.

Beispiel:

10 kg ameisensaures Natrium und 100 g Ätznatron werden in offenem eisernen Gefäß erhitzt, die Masse schmilzt; bei ungefähr 290° beginnt die Wasserstoffentwicklung, welche lebhaft und gleichmäßig verläuft. Der vorher wasserflüssige Inhalt wird nach Maßgabe seines Überganges in Oxalat rasch steifer, und wenn die Temperatur auf 360° gestiegen ist, befindet sich in dem Gefäß technisch reines Oxalat von poröser Form und weißer Farbe. Die Reaktion verläuft so rasch und glatt, daß Rühren kaum nötig ist. Die Operation ist in ungefähr einer halben Stunde vollendet.

Selbstredend kann man statt des freien Alkalis auch eine solche Verbindung zuschlagen, welche bei einer Temperatur bis zu 300° freies Alkali abspaltet. Bei der geringen Menge Alkali, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nötig ist, würden die durch Verwendung einer solchen Verbindung bewirkten Verunreinigungen des Endproduktes nicht ins Gewicht fallen.

Als solche Verbindungen kommen in erster Linie in Frage: Alkalisuperoxyd, -plumbat, -amid, -alkoholat und -phenolat. Durch den Ersatz des freien Alkalis durch die genannten Stoffe wird an dem obigen Beispiel gar nichts geändert. Man kann einfach statt der im Beispiel genannten 100 g Ätznatron 100 g eines der genannten Stoffe setzen. Die Reaktion verläuft dann genau in derselben Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxalaten durch Erhitzen von Formiaten, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man die Formiate in Gegenwart von Alkali erhitzt, mit der Maßgabe jedoch, daß der Zuschlag an freiem oder freier werdendem Alkali ungefähr 5 pCt nicht übersteigt.

Die Darstellung von Alkaliformiaten und ihre Überführung in Oxalate wurde auch beschrieben von Fr. A. Feldkamp. A. P. 802980. E. P. 22225 vom 31. Oktober 1905. Fr. P. 358785 vom 23. Oktober 1905.

No. 163842. (K. 25925.) Kl. 12 o. KINZLBERGER & CO. IN PRAG.

Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolitische Reduktion.

Vom 10. September 1903.

Ausgelegt den 15. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Für die Darstellung von Glyoxylsäure ist bekanntlich ein technisch brauchbares Verfahren bisher nicht vorhanden, da die übliche Herstellungsweise des genannten Produktes aus dem verhältnismäßig kostspieligen Chloral durch Überführung dieses letzteren mittelst Cyankalium in Dichloressigsäure und längeres Digerieren der erhaltenen Dichloressigsäure mit Wasser zu umständlich und teuer ist sowie auch schlechte Ausbeuten liefert.

Das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren ermöglicht nun die Gewinnung von Glyoxylsäure, ausgehend von dem billigen Handelsprodukt Oxalsäure, in einfacher Weise bezw. in einer einzigen Operation, innerhalb weniger Stunden und in sehr guter Ausbeute, indem diesem Verfahren gemäß die Oxalsäure unter bestimmten Arbeitsbedingungen der elektrolitischen Reduktion unterworfen wird.

Die bisher bekannten Versuche zur elektrolitischen Reduktion von Oxalsäure haben stets eine zu weit gehende Reduktion dieser Substanz ergeben, es wurde Glykolsäure bezw. Ameisensäure gebildet, Glyoxylsäure ist aber nicht beobachtet worden.

Die gemäß dem neuen Verfahren einzuhaltenden Arbeitsbedingungen sind die folgenden:

1. Verwendung von Bleielektroden und Diaphragmen,

2. Verwendung von Schwefelsäure von 2 bis 90 pCt Schwefelsäuremonohydratgehalt als Elektrolytflüssigkeit und

3. Durchführung des elektrolitischen Prozesses bei niedrigen bezw. mäßigen Temperaturen.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein dieser drei Bedingungen gelingt außer der in einwandfreier Weise verlaufenden Reduktion der Oxalsäure zu Glyoxylsäure die Überführung ihrer Ester und ihres Amides in die bisher unbekanntesten Ester der Glyoxylsäure bezw. in deren Amid, während Oxaminsäure Glyoxyl-

säure liefert und die Oxaminsäureester die entsprechenden Glyoxylsäureester ergeben; außerdem ist man imstande, aus Oxanilsäure und ihren Derivaten Phenylglycin und dessen Derivate zu gewinnen, wobei alle diese Umwandlungen rasch und mit vorzüglichen Ausbeuten erfolgen. Letztere sind auf die Tatsache zurückzuführen, daß unter den gemäß vorliegender Erfindung einzuhaltenden Arbeitsbedingungen auch selbst tagelang fortgesetzte Reduktion die Glyoxylsäure nicht vollkommen in Glykolsäure überführt.

Wendet man bei der elektrolitischen Reduktion mehr Schwefelsäure und eine höhere Temperatur an, so erhält man weniger gute Ausbeuten an Glyoxylsäure (es wird mehr Glykolsäure gebildet), und man kann schließlich Bedingungen wählen, unter welchen Glyoxylsäure nicht mehr entstehen kann.

Die Stromausbeuten sind bei dem neuen Verfahren ebenfalls sehr gute; solange Oxalsäure noch in größeren Mengen vorhanden ist, stehen sie den theoretischen nahe. In dem Maße, als die Oxalsäure verbraucht wird, sinkt die Stromausbeute, ist aber sogar bei Darstellung oxalsäurefreier Glyoxylsäure eine sehr gute.

Die Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen 2 Amp. bis 10 Amp. pro Quadratdezimeter abgeändert werden, ohne das Ergebnis der Ausbeute an Glyoxylsäure wesentlich zu beeinflussen; für die Stromausbeute ist eine geringere Stromdichte vorteilhafter.

Behufs praktischer Durchführung des vorliegenden Verfahrens wird die zu reduzierende Substanz (Oxalsäure als solche oder deren zu reduzierendes Derivat) in der im Kathodenraum einer elektrolitischen Zelle vorhandenen wasserhaltigen Schwefelsäure gelöst und hierauf unter Anwendung von durch ein Diaphragma oder in einer sonstigen geeigneten Weise getrennten Elektroden bei etwa 15° und einer Stromdichte von ungefähr 3 Amp. pro Quadratdezimeter elektrolisiert; doch kann hierbei je

nach Erfordernis die Konzentration der Schwefelsäure sowie die angegebene Arbeitstemperatur und Stromdichte geändert werden.

Beispiel 1.

An der Kathode werden 10 g Oxalsäure in 100 g 2¹/₂prozentiger Schwefelsäure gelöst. Man elektrolysiert mit einem Strom von 3 Amp. Stromstärke, bei einer Stromdichte von 3 Amp. auf den Quadratdezimeter und einer Spannung von 5,2 Volt, während 2 Stunden und ermittelt durch Titration mit Phenylhydrazinlösung die Zunahme an Glyoxylsäure. Wenn das Maximum erreicht oder eben überschritten ist, wird die Elektrolyse unterbrochen. Die erhaltene Glyoxylsäurelösung wird mit Baryt von restlichen kleinen Mengen Schwefelsäure befreit und enthält außer Spuren von Glykolsäure keine Verunreinigungen.

Beispiel 2.

6 g Oxalsäuredimethylester werden in 100 g 2¹/₂prozentiger Schwefelsäure während 1¹/₂ Stunden gelöst und unter Einhaltung der im Beispiel 1 angegebenen Stromverhältnisse elektrolysiert. Man erhält den Glyoxylsäuremethylester in vorzüglicher Ausbeute. Charakterisiert wurde er durch sein Phenylhydrazon, das Harries (Ber. d. D. chem. Ges. 36, 1936) beschrieben hat.

Beispiel 3.

3 g Oxalylanthranilsäure werden in 100 g etwa 80prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei 3 Amp. Stromstärke und 3 Amp. Stromdichte pro Quadratdezimeter während 2 Stunden elektrolytisch reduziert; man kann die Bildung der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche in vorzüglicher Ausbeute entsteht, mit Nitrit quantitativ verfolgen. Schließlich wird das Sulfat der Phenylglycincarbonsäure durch Kristallisation von überschüssiger Schwefelsäure getrennt.

Hier ist zu erwähnen, daß gemäß Patentschrift 64909 von Koepf & Co. Oxanil-

säure, ihre Ester und Amide durch Reduktion mit Zink allein, Zink und Säuren oder Natriumamalgam in Glycine übergeführt werden sollen. Tatsächlich erhält man nach diesem Verfahren nur Spuren von Glycinen, so daß das im vorstehenden gekennzeichnete Verfahren das erste ist, um von der Oxalsäure aus die Glycine in guter Ausbeute zu erreichen.

Beispiel 4.

Oxamid ist erst in etwa 80prozentiger Schwefelsäure löslich; werden 5 g Oxamid in dieser Lösung bei 3 Amp. Stromstärke und 3 Amp. pro Quadratdezimeter Stromdichte während 2 Stunden reduziert, bis eine Probe beim Verdünnen sich nicht mehr trübt, so entsteht das Amid der Glyoxylsäure. (Über dessen Phenylhydrazon siehe Beilstein, Bd. IV, S. 700.)

Beispiel 5.

5 g Oxanilsäure werden in 100 g 95prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit 3 Amp. pro Quadratdezimeter bei 10 bis 15^o elektrolysiert. Nach 5 Stunden wird in Wasser ausgeschieden und das Phenylglycin nach bekannten Methoden aus der Lösung gewonnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalsäure oder das zu reduzierende Oxalsäurederivat in schwefelsaurer Lösung bei niedriger bzw. mäßiger Temperatur unter Verwendung von Bleikathoden in einer mit Diaphragma versehenen Zelle elektrolytisch reduziert.

Vergl. auch H. Meyer, Ber. 37, 3591.

PATENTANMELDUNG D. 14175. KL. 12o. DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHEIDEANSTALT FORM. ROESSLER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure.

Vom 5. Dezember 1903.

Ausgelegt den 3. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure,

dadurch gekennzeichnet, daß man Oxalsäure in Schwefelsäure, deren Konzentration zweckmäßig eine wesentliche Anteilnahme der Oxalsäure an

der Leitung auszuschließen, geeignet ist, unter Verwendung von solchen Elektroden, die kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Blei-
elektroden und eines Diaphragmas bei einer oberhalb 25° liegenden Temperatur kathodisch reduziert.

PATENTANMELDUNG D. 14441. KL. 12 o. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORM. ROESSLER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure.

Zusatz zur Anmeldung D. 14175.

Vom 10. Dezember 1903.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent-Anmeldung D. 14175 IV/12 o. geschützten Verfahrens zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure, dadurch ge-

kennzeichnet, daß bei der durch Patent-Anmeldung D. 14175 IV/12 o. geschützten Arbeitsweise an Stelle von Schwefelsäure, Salzsäure als Elektrolyt benutzt wird.

No. 169992. (C. 13126.) KL. 12 o. DR. F. BLUMENTHAL UND DR. MICHAEL CHAIN IN BERLIN.

Verfahren zur Reinigung von Milchsäure.

Von 9. November 1904.

Erloschen März 1907.

Ausgelegt den 11. Dezember 1905. — Erteilt den 5. März 1906.

Die Darstellung von reiner Milchsäure aus der technischen Säure geschah bisher auf sehr umständlichem Wege durch Auflösen in Äther oder Amylalkohol nach sehr kostspieligen und zu vielen Unbequemlichkeiten Veranlassung gebenden Verfahren. Auch andere zur Reinigung von Säuren bekannte Verfahren haben sich für die Milchsäure als nicht zweckmäßig erwiesen. So z. B. bietet die an sich für flüssige, nicht unzersetzt destillierbare Säuren bekannte Reinigungsmethode, die betreffende Säure in umkristallisierbares Salz überzuführen, aus dem nachher die Base wieder ausgeschieden wird, manche Schwierigkeiten. Die Salze der Milchsäure kristallisieren durchweg schlecht, mit Ausnahme des Kalk- und Zinksalzes. Aber die Darstellung chemisch reiner Milchsäure aus diesen Salzen bietet insofern Schwierigkeiten, als die bei der nachherigen Zersetzung mit Säuren entstehenden Salze zum Teil in der Milchsäure löslich sind.

Es ist daher wichtig, daß nunmehr ein Weg gefunden wurde, nach dem auf eine durchaus zuverlässige Weise aus der technischen Milchsäure chemisch reine Milchsäure erzeugt wird, wobei als Zwischenglieder bei der Reinigung die Salze dienen, welche die Milchsäure mit Anilin und seinen Homologen bildet.

Obwohl ein Teil der Anilinsalze wegen ihrer Kristallisationsfähigkeit bekannt war, lag es keinesfalls nahe, das Anilinsalz zu dem vorgenannten Zwecke zu verwenden. Beim Vermischen nicht nur der technischen, sondern auch der reinen Milchsäure bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen unverändert, auch wenn man die Konzentration beliebig verändert. Es war daher überhaupt zweifelhaft, ob sich ein isolierbares Anilinsalz der Milchsäure bilde, um so mehr, als sich in der Literatur eine Angabe hierüber nicht findet. Es ergab sich nun, daß die Ausscheidung des Anilinklaktates dann gelingt, wenn man die Lösung, die ein Gemisch der technischen Säure mit Anilin enthält, auf etwa — 5° C abkühlt. Man erhält dann mit nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte Salz in Form eines Kristallbreies. Läßt man auf das Salz nach dem Umkristallisieren einen kräftigen Dampfstrom einwirken, so wird das Anilin in kurzer Zeit abgetrieben, und die Milchsäure bleibt in so reinem Zustande zurück, daß sie allen Anforderungen der Ph. G. 4 entspricht.

Beispiel:

150 Teile technische 60 prozentige Milchsäure (1 Mol.) werden unter Umrühren mit

93 Teilen Anilin (1 Mol.) vermischt, bis keine Schlieren mehr zu sehen sind. Ein Überschuß an Anilin ist zu vermeiden. Das Gemisch wird hierbei auf etwa -5°C abgekühlt, wobei sich Anilinklaktat als Kristallbrei ausscheidet. Aus wenig Wasser umkristallisiert, erhält man das Salz vollständig rein als farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 29°C . Das Salz wird dann, ohne daß es gelöst wird, mit Wasserdampf behandelt. Dabei bleibt die Milchsäure chemisch rein zurück; sie wird im Vakuum auf 80 pCt konzentriert. Das abgetriebene Anilin wird wieder dem Betriebe zugeführt. Sollte sich die Milchsäure hierbei etwas bräunen, so kann mit Knochenkohle entfärbt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung von Milchsäure unter Verwendung eines als Vermittlungsglied dienenden kristallisierbaren Salzes, dadurch gekennzeichnet, daß man die rohe Milchsäure mit äquivalenten Mengen Anilin oder dessen Homologen mischt, diese Mischung abkühlt, die abgeschiedenen Kristalle aus wenig Wasser umkristallisiert und mit Wasserdampf die Base abtreibt.

Vergl. auch D. R. P. 140319. B. VII S. 38.

No. 171835. (C. 13506.) KL. 12o. CHEMISCHE FABRIK GÜSTROW

DR. HILLRINGHAUS & DR. HEILMANN IN GÜSTROW I/M.

Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern und chemisch reiner Milchsäure aus milchsauren Salzen.

Vom 25. März 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Seit langer Zeit sind Versuche angestellt worden, ein Verfahren zur Herstellung chemisch reiner Milchsäure zu finden, das erlaubt, ohne große Verluste und Kosten aus der technisch reinen Milchsäure die Verunreinigungen zu entfernen. Daß dies bisher nicht gelungen ist, beweist der sehr große Unterschied in den Preisen technisch reiner und chemisch reiner Milchsäure. Bei der augenblicklichen Marktlage kostet technisch reine Milchsäure von 80 Gewichtsprozent etwa 80 Mark, während chemisch reine Milchsäure gleicher Konzentration mit etwa 450 Mark per 100 kg bezahlt wird.

Alle bisher bekannten Verfahren beruhen entweder auf einer Reinigung der technisch reinen Milchsäure durch Destillation mit oder ohne Anwendung von Wasserdampf oder auf der Extraktion mit ätherischen Flüssigkeiten, oder endlich auf einer Reinigung durch Umkristallisation von milchsaurem Zink.

Bei dem Destillationsverfahren entstehen sehr große Verluste infolge von Zersetzungen, Bildung von Milchsäureanhydrid usw.

Die Verwendung ätherischer Flüssigkeiten ist wegen der damit verbundenen Feuersgefahr sowie wegen der hohen Kosten nicht empfehlenswert.

Die Reinigung des milchsauren Zinks durch Kristallisation bedingt ebenfalls größere Verluste, sowie die Notwendigkeit, die Milchsäure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit zu setzen.

Die Reindarstellung anderer organischer Säuren wird vielfach durch Überführung in die entsprechenden Ester und nachfolgende Spaltung der gereinigten Ester bewirkt (vergl. z. B. Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 34, 1901, Seite 446).

Wenn bisher zur Darstellung chemisch reiner Milchsäure dieser Weg nicht benutzt wurde, so hatte dies seinen Grund in dem Mangel eines billigen und leicht ausführbaren Verfahrens zur Herstellung der Ester der Milchsäure. Es gelingt allerdings, aus äthylschwefelsauren Salzen und milchsauren Salzen reine Milchsäureester darzustellen (vergl. z. B. Fremy's Encyclopédie chimique Tome VII 4 fasc. 1886, Seite 716 Schluß des Absatzes Propriétés). Die äthylschwefelsauren Salze aber sind ein verhältnismäßig teures Ausgangsmaterial.

Es lag nun allerdings nahe, zur Herstellung der Milchsäureester statt der äthylschwefelsauren Salze ein Gemisch von milchsauren Salzen, Alkoholen und Schwefelsäure zu nehmen oder aber in ein Gemisch von milchsauren Salzen und Alkohol Salzsäure einzuleiten. Mit Hilfe eines derartigen billigen Verfahrens mußte man von vornherein die Möglichkeit annehmen, billig den reinen Milchsäureester und somit durch nachfolgende Spaltung chemisch reine Milchsäure zu erhalten.

Wenn trotzdem dieses Verfahren niemals ausgeführt worden ist, so beruht dies auf der

bekanntesten eigenartigen Zersetzbarkeit der Milchsäureester und der Milchsäure selbst durch anorganische Säuren. Versuche zeigten, daß, wenn man in der üblichen Weise Salze der Milchsäure mit Alkoholen und einem Überschuß von Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt, es nicht möglich ist, erhebliche Mengen des Milchsäureesters durch Destillation zu erhalten. Selbst wenn im Vakuum gearbeitet wird, wird der größte Teil des gebildeten Milchsäureesters durch die überschüssige Säure oder die gebildeten sauren Salze zerstört. Die Destillation eines solchen Gemisches nimmt nämlich folgenden Verlauf:

Zunächst destilliert etwas Milchsäureäthylester über, bald jedoch schwärzt sich der Inhalt des Kolbens außerordentlich stark und es tritt eine sehr stürmische Zersetzung des Milchsäureäthylesters ein. Dies ist dadurch bedingt, daß Schwefelsäure außerordentlich energisch auf Milchsäure selbst und deren Ester spaltend einwirkt. Es ist bekannt, daß Milchsäure leicht durch konzentrierte Säuren zersetzt wird, indem sich Aldehyd und Ameisensäure bzw. Kohlensäure bildet.

Ganz ähnlich wie bei dem Versuch mit Schwefelsäure verläuft auch die Reaktion bei Benutzung eines Überschusses gasförmiger Salzsäure.

Nach den vorangegangenen Darlegungen war es nicht zu erwarten, daß bei der Milchsäure im Gegensatz zu den bei anderen organischen Säuren gemachten Erfahrungen die Kondensation schnell und mit guter Ausbeute bei Verwendung von nur so viel Schwefelsäure oder Salzsäure, als gerade zur Neutralisation der Basen erforderlich ist, verlaufen würde. Dies ist nur die Hälfte der Schwefelsäure oder Salzsäure, die sonst in der Technik bei der Herstellung von Säureestern gebraucht wird.

Ein derartig geringer Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure genügt bei anderen organischen Säuren nicht zur Bildung größerer Mengen der Ester. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Milchsäure, die selber Neigung zur Kondensation hat, die Reaktion nicht durch einen Überschuß von anorganischen Säuren unterstützt zu werden braucht und somit die schädliche Nachwirkung des Säureüberschusses vermieden werden kann.

Bringt man in der angegebenen Weise ein milchsaures Salz mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammen, so läßt sich das Reaktionsprodukt ohne Zersetzung vollständig im Vakuum abdestillieren. Das Verfahren ist insbesondere deshalb technisch wertvoll, weil man auch bei Anwendung roher milchsaurer Salze, wie sie als Zwischenprodukte bei der Fabrikation technisch reiner Milchsäure gewonnen werden, bis 80 pCt der Theorie an Milchsäureester gewinnt.

Es könnte hier eingewendet werden, daß die beschriebene Methode nichts weiter sei, als die bereits bekannte Methode der Herstellung von Milchsäureestern direkt aus Alkohol und Milchsäure. Dagegen ist zu bemerken, daß die Reaktion nach dem vorliegenden Verfahren ausgeführt eine unverhältnismäßig bessere Ausbeute gibt als bei der direkten Einwirkung von Alkohol auf Milchsäure, und zwar

1. weil sie gleichzeitig ein wasserentziehendes Salz bildet (Gips oder Chlorcalcium),
2. weil die Milchsäure im Entstehungszustande Alkohol vorfindet und unmittelbar auf diesen einwirken kann.

Ganz im Gegensatz dazu steht die direkte Einwirkung auf Milchsäure, bei welcher zuerst eine vollständige Entwässerung der Milchsäure erforderlich ist, bevor diese mit Alkohol zusammengebracht werden kann. Während der Entwässerung der technischen Milchsäure jedoch, die noch eine Reihe von Verunreinigungen, insbesondere Dextrin und Zuckerarten, enthält, entstehen Kondensationsprodukte, die bei der nachherigen Einwirkung des Alkohols nicht mehr in der Weise reagieren, daß Milchsäureester gebildet wird.

So kommt es, daß bei der direkten Einwirkung von Alkohol auf Milchsäure die Ausbeute bis auf etwa 50 pCt sinkt und daß etwa die Hälfte der gesamten angewandten Milchsäure in Form einer harzigen Masse im Destillierapparat zurückbleibt.

Bei der beschriebenen neuen Methode ist der entstehenden Milchsäure keine Zeit gelassen, andersartige Kondensationen mit den Nebenprodukten zu bilden, so daß diese nur in ganz untergeordneter Menge auftreten.

Nach Gewinnung des Milchsäureesters verbleibt noch dessen Spaltung in Milchsäure und Alkohol. Die Ester der Milchsäure lassen sich sehr leicht durch Wasser zersetzen. Allerdings sind die hierüber in der Literatur gemachten Angaben wenig zutreffend. Die Spaltung des Milchsäureesters erfolgt auch beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam, insbesondere dann, wenn man nicht für eine fortwährende Entfernung des abgespaltenen Alkohols sorgt. Ohne eine einigermaßen vollständige Spaltung ist diese Entfernung des Alkohols tatsächlich unausführbar, wie übrigens auch aus dem bekannten Verhalten aller Ester vorauszusehen war.

Den bisherigen Beobachtungen der Erfinderin zufolge läßt sich die Spaltung des Esters am einfachsten in folgender Weise ausführen:

1 Teil Milchsäureester wird in einer Destillierblase mit etwa 3 Teilen Wasser zum Kochen gebracht und alsdann Wasserdampf eingeleitet. Die Destillierblase ist mit einer Kolonne versehen und weiter mit einem Kühler. Der fortwährend gebildete Alkoholdampf wird durch die Kolonne abgeschieden und in dem

Kühler kondensiert, während mitgerissenes Wasser und Milchsäureester in den Destillierapparat zurückfließen. Sobald der Ablauf von Alkohol vollständig aufhört, ist die Zersetzung des Esters und damit die Bildung der Milchsäure beendet.

Das Einleiten des Wasserdampfes in die Destillierblase geschieht erstens zu dem Zwecke, um die Flüssigkeit besser in Bewegung zu halten, zweitens, um das Volumen des abdestillierten Alkohols durch Wasser zu ersetzen. Selbstverständlich kann man auch ohne Einleiten von Wasserdampf dasselbe Ergebnis erzielen, wenn man nur genügend Wasser vorher in die Destillierblase hineingibt. Auch kann die Menge des zur Zersetzung nötigen Wassers in weiten Grenzen geändert werden. Zweckmäßig ist es jedoch, nicht weniger als das gleiche Gewicht Wasser und nicht mehr als das Fünffache an Wasser zu dem Milchsäureester hinzuzugeben.

Nach geschehener vollständiger Spaltung konzentriert man die Säure durch Eindampfen nach üblichen Methoden auf die gewünschte Stärke.

Beispiel 1.

250 kg entwässerter, roher, milchsaurer Kalk von etwa 90 pCt werden fein gepulvert und mit 110 kg möglichst starken Alkohols übergossen; nachdem das Pulver mit dem Alkohol genügend gemischt ist, werden 100 kg 98 prozentiger roher Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt und dann die Masse auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung 6 bis 8 Stunden erhitzt. Der Endpunkt der Reaktion wird erkannt durch die Abwesenheit freier Schwefelsäure. Jetzt läßt man die Masse erkalten und filtriert von dem ausgeschiedenen Gips ab.

Die Flüssigkeit wird am besten unter vermindertem Druck abdestilliert und das Destillat in einem Destillierapparat durch Kochen mit Wasser in der Weise gespalten, daß der gebildete Alkohol regelmäßig oder von Zeit zu Zeit abgetrieben wird. Sobald die Bildung von Alkohol aufgehört hat, konzentriert man die im Destillierapparat zurückbleibende Milchsäure am zweckmäßigsten durch Eindampfen im Vakuum, falls eine höhere Konzentration gewünscht ist, als direkt gewonnen wird.

Beispiel 2.

Es wird wie oben verfahren; nur statt der Schwefelsäure wird so viel gasförmige Salzsäure in den Brei von milchsaurem Kalk und Alkohol eingeleitet, bis die Menge der Säure dem Calcium entspricht. Es ist in diesem Falle möglich, ohne Filtration den Milchsäureester abzu-destillieren. Im übrigen verfährt man wie unter Beispiel 1 angegeben.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Milchsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Salze der Milchsäure mit Alkoholen unter Zusatz einer Mineralsäure erwärmt werden in einem solchen Verhältnis, daß die zugesetzte Säure gerade die Base des milchsauren Salzes neutralisiert.
2. Anwendung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens auf die Darstellung chemisch reiner Milchsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Anspruch 1 gewonnenen Milchsäureester durch Erhitzen mit Wasser zersetzt und den abgespaltenen Alkohol abtreibt.

PATENTANMELDUNG B. 41984. KL. 12o. C. H. BOEHRINGER SOHN IN NIEDER-INGELHEIM A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure.

Vom 20. Januar 1906.

Ausgelegt den 27. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxyde oder

oxydische Erze des Titans in bekannter Weise mit Alkalien schmilzt und die nach dem Auswaschen der erkalteten Schmelze erhaltenen sauren titansauren Alkalien in Milchsäure löst.

PATENTANMELDUNG C. 13322. KL. 12 o. CHEMISCHE WERKE
SCHUSTER & WILHELMY AKTIENGESELLSCHAFT IN GÖRLITZ.

Verfahren zur Herstellung von Antimondoppellaktat mittelst Calciumlaktat.

Vom 20. Januar 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Antimon- doppellaktat mittelst Calciumlaktat, dadurch ge- kennzeichnet, daß man Fluorantimonlaugen mit</p>	<p>neutralen Lösungen von Calciumlaktat, kalt ausfällt und die filtrierte Lösung behufs Ab- scheidung des Doppellaktats eindampft.</p>
--	--

PATENTANMELDUNG C. 13411 *). KL. 12 o.
CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von Antimonlaktatdoppelsalzen.

Vom 21. Februar 1905.

Ausgelegt den 9. November 1905.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Antimon- laktatdoppelsalzen durch doppelte Umsetzung von Antimonylsulfat mit den neutralen löslichen Laktaten der Alkalien und derjenigen Metalle,</p>	<p>welche lösliche Sulfate bilden, allein oder im Gemisch mit den Laktaten der alkalischen Erden.</p>
--	---

Fr. P. 359084 vom 3. November 1905.

PATENTANMELDUNG Sch. 23910. KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK „SOLITARIA“
INH. STRAUSS & CO. IN SCHLÜCHTERN B. FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Alkaliantimonlaktaten.

Vom 3. Juli 1905.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Alkali- antimonlaktaten, dadurch gekennzeichnet, daß</p>	<p>man auf die Alkaliverbindungen der anti- monigen Säure in wässriger Lösung Milchsäure einwirken läßt.</p>
--	--

PATENTANMELDUNG K. 29849. KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure.

Vom 13. Juni 1905.

Ausgelegt den 30. September 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Dithio- glykolsäure durch Einwirkung von Natrium-</p>	<p>sulfid auf die Salze der Chloressigsäure in Gegenwart von Wasser.</p>
---	--

Vergl. P. Friedlaender, Ber. **39**, 1066.

*) Erteilt als D. R. P. 184202; siehe Nachtrag.

No. 180875. K. 30582. Kl. 12 o. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure.

Vom 27. Oktober 1905.

Ausgelegt den 8. Oktober 1906. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Läßt man Chloressigsäure bezw. ihre Salze auf Natriumdisulfid einwirken, so erhält man in sehr glatter Reaktion die Dithioglykolsäure. Säuert man das Reaktionsprodukt an, so bemerkt man weder eine Schwefelwasserstoffentwicklung, noch eine Abscheidung von Schwefel, woraus man schließen kann, daß die gekennzeichnete Reaktion in einheitlicher Richtung verlaufen ist. Reduziert man nun die so erhaltene Dithioglykolsäure, so erzielt man die Thioglykolsäure (SHCH_2COOH). Allein die Ausbeute an diesem Produkt beträgt etwa nur 70 pCt der theoretisch möglichen. Es wurde nun gefunden, daß man bessere Ausbeuten an Thioglykolsäure erhält, wenn man die Chloressigsäure anstatt auf Natriumdisulfid auf Alkalitri-, tetra- oder -pentasulfid einwirken läßt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte vorteilhaft nach vorhergegangener Filtration reduziert. Die Ausbeuten steigen dabei bis auf 96 pCt. An Stelle der Alkalipolysulfide können die entsprechenden Erdalkalipolysulfide mit gleichem Erfolge verwendet werden.

Beispiel 1.

9,45 kg Chloressigsäure werden in 40 l Wasser unter Zusatz von 5,5 kg Soda gelöst. Zu der kalten Lösung läßt man eine aus 12,8 kg käuflichem Schwefelnatrium ($95 \text{ pCt } \text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$), 3,2 kg Schwefel und 35 l Wasser bereitete Alkalipolysulfidlösung langsam einlaufen, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt. Man erwärmt nun noch eine Stunde auf 95° , filtriert nach dem Erkalten von abgetrenntem Schwefel ab und reduziert das Filtrat bei etwa 70° mit 7,7 kg Zinkstaub und 41 kg konzentrierter Salzsäure. Nach beendeter Reduktion wird filtriert; das Filtrat enthält die Thioglykolsäure, welche direkt zu weiteren Zwecken verwendet werden kann. Stumpft man das Filtrat mit Soda zum Teil ab, so kann man durch Aussalzen das Natriumsalz der Thioglykolsäure auf diese Weise in

guter Ausbeute und vorzüglicher Reinheit erhalten. Bei der Reduktion kann auch so verfahren werden, daß man den Zinkstaub nach Abstumpfen eines Teiles des Alkalis zu der schwach alkalischen Lösung der Dithioglykolsäure bei Wasserbadtemperatur allmählich hinzufügt.

Beispiel 2.

Die nach Beispiel 1 erhaltene Dithioglykolsäure kann auch mit Schwefelwasserstoff reduziert werden. Zu diesem Zweck wird sie schwach angesäuert, auf etwa 95 bis 100° erwärmt und unter Rühren so lange Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis die Reduktion beendet ist.

Beispiel 3.

9,45 kg Chloressigsäure werden in 40 l Wasser unter Zusatz von 5,5 kg Soda gelöst. Zu der kalten Lösung läßt man eine aus 12,8 kg käuflichem Schwefelnatrium ($96 \text{ pCt } \text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$), 6,4 kg Schwefel und 35 l Wasser bereitete Alkalipolysulfidlösung langsam einlaufen. Nach erfolgter Kondensation wird die Reduktion, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure, darin bestehend, daß man die Salze der Chloressigsäure mit den aus Alkali- oder den Erdalkalisulfiden durch Einwirkung von Schwefel erhaltlichen Polysulfiden umsetzt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte hierauf mit einem Reduktionsmittel behandelt.

Die Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure und Natriumsulfhydrat, die bei bestimmten Konzentrationen fast quantitativ verläuft, beschrieb P. Klason und T. Carlson, Ber. 39, 732.

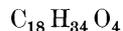
No. 180926. (G. 20449.) KL. 12 o. DR. ANDREAS GEORG GOLDSOBEL
IN ST. PETERSBURG.

Verfahren zur Darstellung von 9·12-Diketostearinsäure.

Vom 12. Oktober 1904.

Ausgelegt den 8. Oktober 1906. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Wird die 9·12-Ketoxystearinsäure

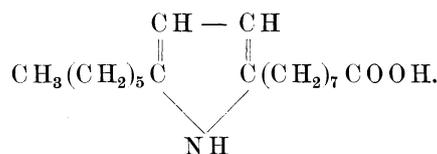


(Ber. d. D. chem. Ges. 27, 3121 u. ff.) in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert und die erhaltene grüne Lösung in Wasser gegossen, so erhält man einen weißen amorphen Niederschlag, der hauptsächlich aus 9·12-Diketostearinsäure $C_{18}H_{32}O_4$ besteht. Durch Auskochen mit Wasser und Kristallisation aus Eisessig erhält man die 9·12-Diketostearinsäure in reinem Zustande als weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpt. $96,5^\circ$, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig schwer löslich, dagegen in warmem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich sind.

Die Salze der 9·12-Diketostearinsäure sind mit Ausnahme der in Wasser schwer löslichen Alkali- und Ammoniumsalze in Wasser unlöslich.

Die 9·12-Diketostearinsäure verhält sich als eine 1·4-Diketonsäure. Von ihren Derivaten sind u. a. dargestellt worden:

Das Dioxim vom Schmelzpt. 113 bis 114° und das Pyrrolderivat



Von der Ricinostearoxylsäure, für die ebenfalls die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_4$ angegeben wird und die durch Schmelzen von Ricinostearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ mit Silberoxyd erhalten wurde (Ulrich, Zeitschr. f. Chem. 1867, 550), unterscheidet sich die 9·12-Diketostearinsäure ganz wesentlich:

	Schmelzpt.	Löslichkeit in Alkohol und Äther	Br
Ricinostearoxylsäure	78°	sehr leicht,	wird addiert,
9·12-Diketostearinsäure	$96,5^\circ$	schwer	wird nicht addiert.

Dank der 1·4-Stellung der CO-Gruppen verspricht die 9·12-Diketostearinsäure gewerbliche Verwertbarkeit. Ihre Derivate können event. zu arzneilichen und farbtechnischen Zwecken Verwendung finden.

Beispiel:

16 g 9·12-Ketoxystearinsäure werden in 320 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in 320 g Eisessig versetzt. Die Reduktion der Chromsäure tritt recht schnell ein ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde). Das Reaktionsgemisch wird in etwa 5 l kaltes

destilliertes Wasser eingegossen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus Eisessig kristallisiert. Ausbeute etwa 5 g reiner 9·12-Diketostearinsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 9·12-Diketostearinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Auflösen von Ricinostearolsäure in konzentrierter Schwefelsäure erhaltene 9·12-Ketoxystearinsäure mit Oxydationsmitteln behandelt.

No. 177173. (C. 13315.) KL. 12 o. THE CALIFORNIA PRODUCTS COMPANY
IN NEW YORK (V. ST. A.).

Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material.

Vom 17. Januar 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Weinstein aus Trestern oder anderem Material, welches Weinsäure in unreinem Zustande und unter anderem in Form des Kalksalzes ent-

hält. Das Verfahren beruht darauf, daß dieses Material mit Lösungen von Oxalsäure oder mit Lösungen von Oxalaten, in denen durch Ansäuern Oxalsäure frei gemacht ist, behandelt

wird, und schließlich die Calciumtartrate in saures Kaliumtartrat übergeführt werden.

Es ist bereits ein für analytische Zwecke gebrauchtes Verfahren bekannt, wonach Weinhefe, die etwa 50 pCt weinsaure Salze enthält, durch Kochen mit einem großen Überschuß von neutralem Kaliumoxalat aufgeschlossen und aus der erhaltenen Lösung Weinsäure durch Zusatz von Zitronensäure in Form von saurem Kaliumtartrat niedergeschlagen wird. Diese Methode ist für gewerbliche Zwecke nicht verwendbar, weil zum Aufschließen der weinsauren Salze ein großer Überschuß von neutralem Oxalat erforderlich ist, was verschwenderisch sein und außerdem zu einer Verunreinigung des zu erhaltenden Kaliumbitartrates durch Oxalsäure führen würde. Bei dem vorliegenden Verfahren kann man dagegen die berechnete Menge Oxalsäure anwenden, die nötig ist, um die weinsauren Kalksalze des Rohmaterials in oxalsauren Kalk überzuführen.

Es ist ferner vorgeschlagen worden, rohen weinsauren Kalk mit Hilfe von Schwefelsäure aufzuschließen. Ein solches Verfahren würde jedoch weit komplizierter und umständlicher sein als das vorliegende Verfahren. Nach diesem letzteren verwandelt die Oxalsäure nur die weinsauren Kalksalze in dem rohen Weinstein und führt sie sofort in saures Kaliumtartrat über, so daß das Ganze sofort in brauchbarer Form vorhanden ist, da man nur einzudampfen braucht und weitere chemische Vorgänge nicht erforderlich sind. Bei der Raffinierung mit Schwefelsäure dagegen ist eine Anzahl von chemischen Vorgängen nötig, während deren die Weinsäure frei gemacht, durch Calciumsalze niedergeschlagen und endlich das gesamte unlösliche Calciumtartrat in das Kaliumsalz oder in Weinstein umgewandelt werden muß.

Jedes unreine weinsäurehaltige Material, z. B. roher Weinstein oder Trester oder Rückstände von der Weindarstellung oder andere Stoffe, die weinsauren Kalk enthalten, können nach dem vorliegenden Verfahren behandelt werden. Das Rohmaterial wird am besten mit der passenden Menge Oxalsäure und einer beträchtlichen Menge Wasser behandelt. Die Mischung wird genügende Zeit, etwa eine Stunde lang gekocht, um die Oxalsäure auf das Calciumtartrat unter Bildung von unlöslichem Calciumoxalat einwirken zu lassen, wobei die Weinsäure frei wird. Es werden genügende Mengen Chlorkalium oder andere Kaliumsalze zugesetzt, um die entsprechende Menge Base für die frei gemachte Weinsäure zu liefern. Auf diese Weise entsteht Kaliumbitartrat oder Weinstein, falls die Lösung sauer gehalten wird; wenn nötig, kann eine entsprechende Menge freier Säure, z. B. Salzsäure, zugesetzt werden, um einen passenden Säuregrad herzustellen.

Es kann etwas weniger Oxalsäure angewendet werden, als für die vollständige Umsetzung des ganzen Calciumtartrates nötig ist; nach Wunsch kann man die Oxalsäure auch in geringem Überschuß anwenden und nach der Umwandlung eine kleine Menge eines Kalksalzes zufügen, um alle freie Oxalsäure in Form von unlöslichem Calciumoxalat niederzuschlagen. Auf jeden Fall darf natürlich keine Oxalsäure in der schließlich erhaltenen Flüssigkeit mehr zugegen sein; die genauen Mengen von Oxalsäure, Salzsäure, Chlorkalium usw., die zu einer gegebenen Menge des zu behandelnden Rohmaterials zugesetzt werden müssen, werden durch quantitative Analysen bestimmt. Die klare Flüssigkeit, die bei der Umsetzung erhalten wird, wird von den festen Stoffen abgezogen und diese werden noch weiter mit heißem Wasser behandelt, worauf dieses abfiltriert wird und aus den erhaltenen Lösungen der Weinstein leicht, z. B. durch Verdampfen, gewonnen werden kann.

Bilden Trester (Rückstände von der Weindarstellung), die nach dem Auspressen des Weines aus den Beeren noch feucht sind, das Ausgangsmaterial, so ist es vorteilhaft, dieses vorher mit Hitze zu behandeln. Es wird deshalb vollkommen getrocknet, wodurch die zersetzende Gärung, die sich sonst einstellen würde, vermieden wird.

Das Verfahren kann unter Benutzung von Trestern folgendermaßen in großen ausgeführt werden. Etwa 3800 bis 5300 l Wasser, worin etwa 16 kg freie Oxalsäure gelöst sind, werden zum Sieden erhitzt und 900 kg getrocknete Trester dieser Flüssigkeit zugesetzt, worauf das Ganze, am besten unter ständigem Umrühren, eine Stunde gekocht wird. Hierauf wird die Flüssigkeit abgezogen und sogleich eingedampft, um den Weinstein auskristallisieren zu lassen. Der Rückstand dieser ersten Operation wird noch einmal ungefähr eine Stunde mit derselben Menge Wasser gekocht, worauf die Flüssigkeit abgezogen und von dem festen Rückstand so vollständig wie möglich mittels Zentrifugen, hydraulischer Pressen oder dergl. getrennt wird. Dieser zweiten Lösung setzt man die geeignete Menge Oxalsäure zu und benutzt sie, um neue Mengen von Trestern in derselben Weise zu behandeln.

Das Verfahren kann in bezug auf die Zusätze, Mengenverhältnisse, Reihenfolge und Zahl der einzelnen Operationen mannigfach abgeändert werden. Einige Operationen können auch wegfallen, ohne daß an dem Wesen der Erfindung etwas geändert wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material, dadurch

gekennzeichnet, daß man das calciumtartrathaltige Material mit einer heißen sauren Lösung von Oxalsäure oder Oxalaten in Gegenwart von Kaliumsalzen behandelt.

A. P. 783524 vom 17. Mai 1904, Hooven und Endemann (California Prod. Co.). Fr. P. 353276 vom 2. Februar 1905. Eine Zersetzung von Weinstein mit schwefliger Säure ist in A. P. 780976 vom 12. November 1903 von G. Ciapetti beschrieben.

No. 179564. (B. 38990.) KL. 12 o. HALVOR BREDA IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen.

Vom 18. Januar 1905.

Ausgelegt den 16. August 1906. — Erteilt den 5. November 1906.

Den Gegenstand des vorliegenden Patentbesitzes bildet ein Verfahren, welches bestimmt ist, die bei der alkalischen Wäsche verschiedener, insbesondere russischer Petroleumsorten aus dem Petroleum gewonnenen Naphthensäuren, welche bisher nur als ein sehr übelriechendes Produkt gewonnen werden konnten, so zu behandeln, daß sie ein brauchbares Fettsäurerohmaterial darstellen, welches die bisher bekannten Fettsäuren für die meisten Zwecke ersetzen kann und für bestimmte Zwecke außerdem noch Eigenschaften aufweist, welche die bisher verwendeten Fettsäuren nicht haben.

Das Verfahren besteht darin, daß die aus den alkalischen Reinigungsauflösungen ausgeschiedenen Säuren mit Oxydationsmitteln behandelt werden, insbesondere kommt hier die Behandlung mit Kaliumpermanganat in Frage. Eine Temperaturerhöhung und höhere Konzentration fördert selbstverständlich die Reinigung. Die so vorbehandelten Naphthensäuren können dann destilliert werden, und zwar können sie mit Wasserdampf destilliert werden, auch im Vakuum, ja sie können sogar mit direkter Beheizung ohne Vakuum destilliert werden, nur sind dann die Produkte infolge Zersetzung wesentlich schlechter. Die auf diese Weise gereinigten Naphthensäuren haben ihren penetranten Geruch verloren und eignen sich nunmehr zur Herstellung der verschiedensten technischen Produkte. Sie können allein für sich oder in Verbindung mit anderen Fettsäuren, Triglyceriden, Wachsarten und Harzen zur Seifenfabrikation, zur Fabrikation von Putzmitteln, Schmiermitteln, Einfettungsmitteln usw., benutzt werden. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß sie im wesentlichen zu jedem Zweck brauchbar sind, zu dem man bisher Fettsäuren oder Ölsäuren benutzt hat. Der völlig geruchlose Destillationsrückstand kann

ebenfalls als Fettsäurematerial dienen, und zwar für solche Zwecke, wo die Verwendung dunkler Fettsäuren möglich ist.

Wischin hat bereits in seinem Werke: „Die Naphthene 1901“ eine Reinigung der Naphthensäuren vorgeschlagen, und zwar sollte durch bloße Destillation den Säuren der unangenehme Geruch genommen werden. Diese Angabe beruht auf einem Beobachtungsfehler und ist von Wischin selbst (vergl. Chem.-Ztg. 1904, Nr. 70, S. 815) widerlegt worden. Sie widerspricht auch den Erfahrungen, da bei der Destillation von Naphthensäuren gerade die übelriechenden Stoffe übergehen und der Rückstand geruchlos ist. Eine Befreiung der Säuren von ihrem penetranten Geruch durch Destillation ist, abgesehen von dem vorliegenden Verfahren, nur möglich durch Überführung in die Ester, Destillation der Ester, nachfolgende Verseifung und Zerlegung der Seifen. Doch ist diese Art der Reinigung wirtschaftlich nicht verwendbar. Die Verwendung von Permanganat zur Reinigung von Petroleumdestillaten, also Kohlenwasserstoffen, wird als bekannt vorausgesetzt, auch ist es an sich bekannt, daß gegen Kaliumpermanganat eine in dem hier zu verarbeitenden Gemisch wahrscheinlich unter anderen enthaltene Säure, nämlich die Heptanaphthencarbonsäure, indifferent ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Fettsäuren aus rohen Naphthensäuregemischen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Gemische mit oxydierenden Mitteln unter Vermeidung der Spaltung in niedrigmolekulare Fettsäuren behandelt werden, worauf noch eine Reinigung durch Destillation vorgenommen werden kann.

No. 171789. (K. 30340.) KL. 12o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren.

Vom 16. September 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe werden bisher technisch aus den Aminen gewonnen, dadurch, daß dieselben in ihre Diazoverbindungen übergeführt und diese in Gegenwart von viel schwefeliger Säure unter dem Einfluß von Kontaktsubstanzen in Sulfinsäuren verwandelt werden (vergl. die Patentschriften 95830, 100702 und 130119).

In der Literatur (Friedel und Crafts, Ann. Chim. Phys. 1888, Band 14, S. 442) ist nun angegeben, daß auch aus Benzol Benzolsulfinsäure gebildet wird, wenn man Schwefligsäureanhydrid unter schwachem Erwärmen in Benzol einleitet, das mit Aluminiumchlorid versetzt ist. Die Reaktionsmasse soll alsdann noch warm in kleinen Portionen in kaltes Wasser eingetragen und die wäßrige Lösung nach dem Erkalten und Ansäuern ausgeäthert werden. Nach diesen Angaben erhält man nur ganz geringe Mengen Benzolsulfinsäure, erstens deshalb, weil dort die Bildung des Zwischenprodukts — einer in Wasser schwer löslichen Benzolsulfinsäurealuminiumchlorid-Verbindung — nicht vollendet wird, und zweitens, weil dieses Zwischenprodukt, wenn es sich abschied, für die Gewinnung der Benzolsulfinsäure als wertlos verworfen wurde, da es sich ohne Wärmezufuhr in Wasser und auch in wäßriger Salzsäure schwer auflöst, während beim Erwärmen mit Wasser (besonders in Gegenwart der Salzsäure) Zersetzung der darin enthaltenen Benzolsulfinsäure stattfindet.

Es wurde nun gefunden, daß man mit Hilfe von Aluminiumchlorid und analog wirkenden Substanzen aus allen denjenigen aromatischen Substanzen, die der Friedel-Crafts'schen Reaktion zugänglich sind, leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute die zugehörigen Sulfinsäuren gewinnen kann, wenn man in die aromatische Substanz, eventuell unter Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels, Aluminiumchlorid einträgt, die Umsetzung mit Schwefligsäureanhydrid, ohne zu erwärmen, durch Einleiten einiger Prozente Salzsäuregas in Gang bringt, die Reaktionsmasse nach Beendigung der Umsetzung in Wasser eingießt und die gebildete Aluminiumchloridverbindung der Sulfinsäure mit geeigneten alkalischen Mitteln, wie z. B. Natronlauge, Sodalösung usw., unter Erwärmen zerlegt. Aus der alkalischen Lösung erhält man alsdann nach zweckmäßiger Konzentration durch Zusatz von Mineralsäuren die entsprechende Sulfinsäure direkt in fast reinem Zustande und in nahezu theoretischer Ausbeute.

Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung des Verfahrens bei der Überführung von Benzol in Benzolsulfinsäure.

In 200 Teile Benzol werden unter Kühlung 100 Teile Aluminiumchlorid eingetragen. Alsdann werden etwa 3 Teile Salzsäuregas und darauf trockenes Schwefligsäureanhydrid während etwa 5 Stunden in langsamem Strome, beispielsweise bei + 5 bis + 10°, eingeleitet. Unter Entweichen von Salzsäuregas vollzieht sich die Reaktion. Das Gemisch wird zur Vollendung der Reaktion noch etwa 24 Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen gelassen und dann auf Eis gegeben. Der erhaltene Brei wird in 125 Teile Natronlauge, gelöst in 600 Teilen Wasser, gegeben und durch Erwärmen mit direktem Dampf (unter gleichzeitigem Abtreiben des überschüssigen Benzols) das entstandene benzolsulfinsäure Natrium gelöst und Aluminiumhydroxyd abgeschieden. Zur vollständigen Abscheidung des Aluminiumhydroxyds wird mit Kohlensäure gesättigt, der Niederschlag filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach dem Erkalten des Filtrats wird die Benzolsulfinsäure durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden. Schmelzpunkt des Rohproduktes 81°; nach dem Reinigen 83 bis 84°.

In analoger Weise werden Toluolsulfinsäure, Anisolsulfinsäure usw. erhalten. Bei festen und nicht mit Wasserdampf flüchtigen aromatischen Ausgangssubstanzen empfiehlt es sich, einen größeren Überschuß derselben zu vermeiden und unter Verwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels, z. B. von Schwefelkohlenstoff, zu arbeiten. Im übrigen verfährt man im allgemeinen, wie im obigen Beispiel angegeben wurde.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf aromatische Substanzen in Gegenwart von Aluminiumchlorid und ähnlich wirkenden Substanzen, darin bestehend, daß man die Reaktion ohne Erwärmen durch Halogenwasserstoff einleitet und nach beendigter Reaktion die gebildete Arylsulfinsäurealuminium-Verbindung durch alkalische Mittel zerlegt.

Die Darstellung von Sulfinsäuren aus aromatischen Aminen beschrieben Ch. Dreyfus und die Clayton Aniline Co. E. P. 7288 vom 26. März 1906. Lösungen von Diazoverbindungen werden mit SO₂ gesättigt und durch Zugabe von fein vertheiltem Kupfersulfid in der Kälte (unter 5°) zersetzt.

No. 160102. (W. 19768.) KL. 12 o. DR. ALFRED WOHL IN DANZIG-LANGFUHR.

Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid.

Vom 31. Januar 1902.

Ausgelegt den 2. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

Beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid entweichen gasförmig schweflige Säure und Salzsäure, die auch bei sorgfältigster Kühlung einen hohen Gehalt an Sulfurylchlorid mit sich führen, so daß z. B. beim Chlorieren von überschüssigem Toluol (2 Mol.) mit Sulfurylchlorid (1 Mol.) die unmittelbare Ausbeute auf letzteres berechnet nur etwa 60 pCt der Theorie beträgt. Das entweichende Gasgemisch läßt sich aber in vorteilhafter Weise wiederum in Sulfurylchlorid überführen, wenn man es in rauchende Schwefelsäure einleitet. Dabei geht sowohl die Salzsäure als mitgerissenes Sulfurylchlorid in Chlorsulfonsäure über und letztere kann bekanntermaßen leicht in Sulfurylchlorid verwandelt werden. Die Benutzung des neuen

Trennungsvorgangs von Salzsäure und schwefeliger Säure mittelst rauchender Schwefelsäure für den vorliegenden Zweck ermöglicht also einen sehr einfachen Kreislauf für den gesamten Anteil des Chlors, der beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid direkt nicht verbraucht wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Erhitzen der zu chlorierenden Substanz mit Sulfurylchlorid entweichenden Gase in rauchende Schwefelsäure einleitet und aus der entstandenen Chlorsulfonsäure das Sulfurylchlorid zurückgewinnt.

No. 162394. (W. 20138.) KL. 12 o. DR. ALFRED WOHL IN DANZIG-LANGFUHR.

Verfahren zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid.*Zusatz zum Patente 160102 vom 31. Januar 1902.*

Vom 21. Januar 1903.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren wird das beim Chlorieren mit Sulfurylchlorid unverbraucht entweichende Chlorierungsmittel dadurch zunutze gemacht, daß es mittelst rauchender Schwefelsäure in Chlorsulfonsäure verwandelt wird.

Gegenstand dieser Erfindung ist ein anderer, ebenfalls vorteilhafter Weg, Sulfurylchloridverluste zu vermeiden, indem bei der Arbeit nach dem Hauptpatente die rauchende Schwefelsäure als Absorptionsmittel zunächst ersetzt wird durch dasjenige Produkt, welches chloriert werden soll. Die z. B. mit Toluol beschickte Vorlage wird entsprechend kalt gehalten; das Toluol wird benutzt, so lange es den frei entweichenden und komprimierten Gasen praktisch vollständig den Gehalt an Chlorierungsmittel entzieht und dann für eine folgende Operation zur Darstellung des Benzylchlorids verwendet. Es können zweckmäßig auch mehrere mit Toluol beschickte Vorlagen benutzt werden, derart, daß die einzelnen Gefäße nach dem Gegenstromprinzip zur Wirkung kommen.

Gegenüber der Anordnung eines Rückflußkühlers allein besitzt das hier beschriebene Verfahren den Vorzug, außerordentlich viel wirksamer zu sein. Beim Rückflußkühler ent-

spricht die von den Gasen mitgeführte Menge Sulfurylchlorid der Tension eines Flüssigkeitsgemenges, das hauptsächlich aus Sulfurylchlorid besteht, bei der Kühlertemperatur. Außerdem werden aber beträchtliche Mengen als fein verteilte Flüssigkeitströpfchen mitgerissen. Bei dem hier beschriebenen Arbeitsverfahren wird nicht nur durch wiederholtes Waschen eine vollständige Zurückhaltung der Flüssigkeitströpfchen erzielt, sondern auch die gasförmig mitgeführte Menge in hohem Maße vermindert, weil die zuletzt entweichenden Gase nur so viel Sulfurylchlorid fortführen, wie der Tension einer sehr verdünnten Lösung bei der Kühlertemperatur entspricht. Dabei ist es auf die Zusammensetzung des entstehenden Endprodukts von wesentlichem Einfluß, daß das zurückgehaltene Sulfurylchlorid nicht chlorierend wirkt, sondern nur kondensiert wird. Die gute Ausbeute an Benzylchlorid aus Toluol ist nämlich abhängig davon, daß die Chlorierung ausschließlich bei Temperaturen etwa um 100° erfolgt, während Chlorierung bei Zwischen-temperaturen daneben zu kernchlorierten Produkten führt.

Von besonders günstiger Wirkung ist das hier beschriebene Verfahren, wenn zur Er-

leichterung der Chlorierung ein leichtflüchtiges Übertragungsmittel, z. B. Acetylchlorid, zugegeben wird. Das ist z. B. bekannt für die Chlorierung von Eisessig mittelst Chlor (Levy, Anleit., 1895, S. 42 unten), und es hat sich auch für die Chlorierung der Essigsäure mit Sulfurylchlorid die Zugabe einiger Prozente Acetylchlorid zu letzterem zur Beschleunigung der Reaktion als nützlich erwiesen. Hier würde bei Anwendung eines Rückflußkühlers allein das mitgerissene Acetylchlorid, das ja noch flüchtiger als Sulfurylchlorid ist, ganz verloren gehen, da beim Einleiten in rauchende Schwefelsäure Zersetzung eintritt. Bei dem hier be-

schriebenen Verfahren wird dagegen der von den Gasen mitgerissene Anteil in den gekühlten Vorlagen zurückgehalten und so zunutze gemacht.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 160102 geschützten Verfahrens zum Chlorieren organischer Substanzen mit Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Chlorierung entstehende Gasgemisch zunächst mit dem zu chlorierenden Mittel behandelt, zu dem Zwecke, mitgerissenes Sulfurylchlorid oder etwa flüchtiges Übertragungsmittel zurückzuhalten.

No. 158219. (F. 18172.) KL. 12 o. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Reinigung von o-Nitrotoluol.

Vom 8. November 1903.

Ausgelegt den 10. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

Das technische o-Nitrotoluol enthält immer geringe Mengen p-Nitrotoluol und namentlich m-Nitrotoluol, von denen es sich durch die üblichen Methoden nicht befreien läßt.

Eine vollständige Reinigung von diesen geringen Mengen der Isomeren mußte sich erreichen lassen, wenn man das o-Nitrotoluol teilweise erstarren lassen und die ausgeschiedenen Kristalle durch Abschleudern von dem flüssigen Teil trennen würde.

Da Streng (Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 1891, S. 1987) gefunden hat, daß o-Nitrotoluol bei starkem Abkühlen erstarrt, so war die Möglichkeit eines derartigen Verfahrens nicht ausgeschlossen; von der praktischen Ausführung waren jedoch große Schwierigkeiten zu erwarten.

Nach der Angabe von Streng liegt der Erstarrungspunkt des reinen o-Nitrotoluols bei $-10,5^{\circ}$ (nach B. v. Schneider [Zeitschrift für physikal. Chemie XIX, S. 157] bei $-14,8^{\circ}$). Da durch Verunreinigungen der Erstarrungspunkt noch etwas erniedrigt wird, sind hiernach schon recht tiefe Temperaturen erforderlich, um ein teilweises Erstarren des technischen o-Nitrotoluols zu bewirken. Besonders schwierig aber gestaltet sich der zweite Teil des Verfahrens, die Trennung der ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge, da auch diese Operation bei einer sehr tiefen, den Schmelzpunkt des o-Nitrotoluols nicht überschreitenden Temperatur ausgeführt werden mußte.

Die Angabe von Streng über den Erstarrungspunkt des o-Nitrotoluols wurde von der Erfinderin vollständig bestätigt gefunden. Beim Abkühlen von o-Nitrotoluol unter den oben angegebenen Erstarrungspunkt, erhält man

stets Kristalle, die bei $-10,5^{\circ}$ schmelzen. Es hat sich aber auch gezeigt, daß o-Nitrotoluol gleichfalls erstarrt, wenn man es auf Temperaturen unterhalb -4° , aber oberhalb des Erstarrungspunktes $-10,5^{\circ}$ abkühlt. Diese Kristalle, die sich schon in ihrem Äußeren von den bei $-10,5^{\circ}$ erhaltenen Kristallen unterscheiden, schmelzen erst bei -4° .

Bei dieser nicht sehr tiefen Temperatur nun gelingt es leicht, aus dem technisch reinen o-Nitrotoluol durch teilweises Erstarrenlassen und Abschleudern des flüssigen Teiles vollständig reines o-Nitrotoluol zu erhalten.

Während o-Nitrotoluol mit geringen Mengen seiner Isomeren nur wenig unter -4° erstarrt, liegt bei einem größeren Gehalt an Isomeren der Erstarrungspunkt natürlich entsprechend tiefer; so erstarrt z. B. ein o-Nitrotoluol, das 6 pCt p-Nitrotoluol und 12 pCt m-Nitrotoluol, insgesamt also 18 pCt an Isomeren enthielt, bei -9° .

Die Ausführung des Verfahrens kann in mancherlei Weise geschehen, praktisch arbeitet man folgendermaßen:

In den Gefrierzellen einer Eismaschine, deren Kühlfüssigkeit zwischen -5° und -10° gehalten wird, bringt man technisches o-Nitrotoluol mit einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ bis 3 pCt m-Nitrotoluol etwa zur Hälfte zum Erstarren; die erhaltenen Kristalle werden auf einer Zentrifuge, die sich in einem auf -4° abgekühlten Raum befindet, von dem flüssig gebliebenen Teil befreit; sie bestehen aus reinem o-Nitrotoluol, die geringen Mengen m- und p-Nitrotoluol, die sich in dem angewendeten o-Nitrotoluol befanden, haben sich in der Mutterlauge

angereichert. Diese Mutterlauge wird wieder in üblicher Weise auf technisch reines o-Nitrotoluol verarbeitet, woraus durch Abkühlen weitere Mengen von kristallisiertem o-Nitrotoluol erhalten werden.

Die eigentümliche Erscheinung, daß o-Nitrotoluol zwei Erstarrungspunkte besitzt, muß wohl so erklärt werden, daß das o-Nitrotoluol in zwei verschiedenen Formen von verschiedenem Schmelzpunkt zu kristallisieren vermag.

Ähnliche Erscheinungen sind mehrfach beobachtet worden, so beim o-Nitrobenzylanilin (Ber. d. D. chem. Ges. XIX 1886, S. 1683),

beim Benzophenon (Ber. d. D. chem. Ges. XXII, 1889, S. 550) und Methylenjodid (Zeitschrift für physikalische Chemie 46, S. 853).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung von o-Nitrotoluol, darin bestehend, daß man das technische o-Nitrotoluol bei einer zwischen -4° und -10° liegenden Temperatur teilweise kristallisieren läßt, und die ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge trennt.

Fr. P. 350200 vom 29. September 1904.

No. 182217. (R. 21965.) KL. 12 o. DR. ARNOLD REISSERT IN MARBURG A/L.

Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol.

Vom 1. Dezember 1905.

Ausgelegt den 8. November 1906. — Erteilt den 28. Januar 1907.

Es ist bekannt, daß o-Nitrotoluol bei der Einwirkung von konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der fixen Alkalien unter gleichzeitiger Oxydation der Methylgruppe und Reduktion der Nitrogruppe in Anthranilsäure übergeht. Bei Anwendung verdünnteren Alkalis nimmt die Menge der Anthranilsäure rasch ab (vergl. Preuß und Binz, Ztschr. f. angew. Chemie 1900, S. 385).

Es wurde nun gefunden, daß ein von der erwähnten Reaktion ganz verschiedener Vorgang stattfindet, wenn man o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit den Lösungen fixer Alkalien oder ihrer Carbonate oder der Erdalkalien erhitzt. Hierbei entsteht ein quecksilberhaltiges Produkt, welches in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit gelöst bleibt, doch enthält die Verbindung keine Carboxylgruppe; denn wenn man sie durch Salzsäure aus der Lösung ausfällt, den Niederschlag wieder in sehr verdünnter Natronlauge löst und nun Kohlensäure in diese Lösung einleitet, so fällt die Verbindung vollständig wieder aus.

Daß der Körper auch keine Aminogruppe enthält, geht daraus hervor, daß seine alkalische Lösung frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat äußerst leicht zu Eisenoxydhydrat oxydiert. Am wahrscheinlichsten ist es daher, daß die Nitrogruppe intakt geblieben ist, während ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch den Rest HgOH oder zwei Wasserstoffatome durch Hg ersetzt sind.

Die Reaktion verläuft am glattesten bei Anwendung sehr verdünnter Alkalilösungen, aber nicht ohne Zusatz alkalischer Agentien; denn wenn man eine Lösung oder Suspension von o-Nitrotoluol mit Quecksilberoxyd allein

erhitzt, so tritt auch nach längerem Kochen keine sichtbare Reaktion ein, setzt man aber eine Alkali-, Alkalikarbonat- oder Erdalkalilösung zu, so findet nach mehrstündigem Kochen eine Verfärbung des Quecksilberoxyds nach bräunlichgelb und eine Gelbfärbung der Lösung statt. Zuweilen beobachtet man auch Abscheidung kleiner Mengen von Quecksilber.

Die Lösung enthält ein aus dem Nitrotoluol und dem Quecksilberoxyd gebildetes Reaktionsprodukt, welches man durch Säurezusatz zur Ausfällung bringen kann. Die beim Ansäuern entstehenden Niederschläge stellen sehr voluminöse gelbliche Massen dar, welche sich äußerlich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Ihre nähere Untersuchung ergab indessen, daß sie den Rest derjenigen Säure enthalten, mit welcher die Fällung vorgenommen wurde, so daß also durch verschiedene Säuren verschiedene Verbindungen des ursprünglichen löslichen Reaktionsprodukts, dessen Abscheidung für sich bisher nicht gelungen ist, erhalten werden.

Zur Darstellung des quecksilberhaltigen Produkts kann man nach folgenden Beispielen verfahren:

Beispiel 1. 10 g o-Nitrotoluol werden in 1 l Wasser suspendiert, 24 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd und 60 g 30 prozentige Natronlauge zugesetzt und 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, darauf das unveränderte Nitrotoluol mit Wasserdampf abgetrieben, die erkaltete alkalische Lösung von unverändertem Quecksilberoxyd und unlöslichen Nebenprodukten der Reaktion abfiltriert und mit Salzsäure gefällt.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man beim Ersatz der Natronlauge durch äquivalente Mengen Kalilauge, Kalk oder Baryt. Auch Natriumkarbonatlösung erzeugt dasselbe Produkt, doch sind hier die Ausbeuten schlechter als bei Anwendung von Natronlauge.

Beispiel 2. 10 g o-Nitrotoluol und 40 g 30 prozentige Natronlauge werden zu einer Lösung von 20 g Quecksilberchlorid in 100 cem 96 prozentigem Alkohol zugesetzt und die Mischung eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt, darauf der Alkohol und das unveränderte Nitrotoluol mit Wasserdampf abgetrieben und der Kolbenrückstand wie im ersten Beispiel angegeben verarbeitet.

Beispiel 3. 16 g rotes Quecksilberoxyd, 30 g 10 prozentige Natronlauge, 5 g o-Nitrotoluol und 250 g Wasser werden 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel 1 angegeben.

Die in obigen Beispielen angegebenen Mengenverhältnisse können variiert werden.

Um das Chlorid des Reaktionsprodukts in reiner Form zu gewinnen, verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Das mit Salzsäure ausgefällte Reaktionsprodukt wird mit alkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, mit viel Wasser versetzt, von einem ungelösten schlammigen gelben Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Darauf löst man die Fällung nochmals in sehr verdünntem wäß-

rigen Ammoniak in der Wärme, filtriert die erkaltete schwachgelbe Lösung und fällt nun in der Siedehitze mit Salzsäure aus. Die Verbindung kristallisiert alsdann in voluminösen, fast farblosen, büschelförmig vereinigten Nadelchen, welche bei 145 bis 146° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und schwer in siedendem Wasser. Beim Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge oder Ammoniaklösung wird sie unter geringer Zersetzung gelöst. Die NatronlaugeLösung wird durch Kohlensäure gefällt.

Die anderen Säureverbindungen des Reaktionsprodukts, wie das Sulfat, Nitrat, Acetat, sind weniger charakteristisch als das Chlorid.

Die neue Verbindung soll zur Darstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol, darin bestehend, daß man eine Lösung oder Suspension von o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Lösungen der fixen Alkalien oder ihrer Karbonate oder der Erdalkalien mit Quecksilberoxyd erhitzt.

Die Verbindungen, die das Quecksilber vermutlich in der Methylgruppe enthalten, scheinen sich als Ausgangsprodukte zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd resp. o-Nitrobenzoesäure zu eignen.

No. 182218. (R. 22301.) KL. 12 o. DR. ARNOLD REISSERT IN MARBURG A/L.

Verfahren zur Darstellung einer Diquecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol.

Zusatz zum Patente 182217 vom 1. Dezember 1905.

Vom 13. Februar 1906.

Ausgelegt den 8. November 1906. — Erteilt den 28. Januar 1907.

Durch das Patent 182217 wird ein Verfahren zur Darstellung einer quecksilberhaltigen Verbindung aus o-Nitrotoluol geschützt. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt bleibt in der Reaktionsflüssigkeit gelöst. Es enthält, wie die Analyse ergab, auf einen Rest des o-Nitrotoluols ein Atom Quecksilber.

Bei Versuchen, welche in der Absicht an gestellt wurden, durch längere Reaktionsdauer eine bessere Ausbeute an diesem Produkt zu erhalten, zeigte es sich, daß die lösliche Substanz allmählich fast vollständig verschwindet und an ihre Stelle ein in der Reaktionsflüssigkeit schwer löslicher Körper entsteht, welcher sich dem unangegriffenen Quecksilberoxyd beimegt. Die Bildung dieser Verbindung beginnt schon nach verhältnismäßig kurzem Kochen, doch nimmt ihre Menge beständig zu, ohne daß

es bisher gelungen ist, das Nitrotoluol vollständig in Reaktion zu bringen.

Die neue Verbindung enthält auf einen Rest des Nitrotoluols zwei Atome Quecksilber. Zu ihrer Darstellung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen.

Beispiel: 30 g o-Nitrotoluol (1 Mol. Gew.), 95 g gefälltes Quecksilberoxyd (2 Mol. Gew.) und 1 l 1,8 prozentige Natronlauge (entsprechend etwa 2 Mol. Gew. NaOH) werden am Rückflußkühler im Ölbad 30 Stunden lang gekocht, darauf die Flüssigkeit von dem Niederschlag getrennt und letzterer durch Ausäthern oder Wasserdampfdestillation von dem darin suspendierten Nitrotoluol befreit. Das Produkt enthält außer der neuen Quecksilberverbindung des o-Nitrotoluols noch unverändertes Quecksilberoxyd und geringe Mengen Quecksilber.

Man digeriert das Gemisch mit 10 prozentiger Salzsäure in der Kälte, wodurch das Quecksilberoxyd gelöst und das Reaktionsprodukt in sein äußerst schwerlösliches hellgelbes Chlorid übergeführt wird. Aus letzterem gewinnt man durch Erhitzen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder die freie Quecksilberverbindung. Um diese vollständig rein zu erhalten, digeriert man sie längere Zeit mit überschüssiger kalter 10 prozentiger Essigsäure und erhält nach eventueller Filtration eine hellgelbe klare Lösung, welche das Acetat der neuen Verbindung enthält. Wird diese Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst ein Niederschlag des hellgelben Acetats, welcher bei weiterem Alkalizusatz dunkler wird und allmählich in eine feinkristallinische schwere, orangefarbene Masse übergeht.

Die so gereinigte Verbindung verpufft bei raschem Erhitzen; im Kapillarrohr erwärmt, zersetzt sie sich allmählich unter Dunkelfärbung oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Sie löst sich leicht in verdünnter Essigsäure und in 20 prozentiger Salpetersäure, in verdünnter Schwefelsäure ist sie schwerer löslich, in Salzsäure unlöslich.

Beim Ersatz der Natronlauge in obigem Beispiel durch Natriumkarbonat oder Kalk gelangt man zu demselben Produkt. Wird das Wasser durch verdünnten Alkohol ersetzt, so

ist der Niederschlag sehr dunkel gefärbt und enthält größere Mengen von Nebenprodukten. Die alkalischen Lösungen enthalten stets noch geringe Mengen des Produkts gelöst, welche man am besten durch Salzsäure daraus abscheidet. Aus diesen Fällungen lassen sich mit Ammoniak meist noch geringe Mengen der Monoquecksilberverbindung extrahieren, während das Diquecksilberprodukt von Ammoniak nicht aufgenommen wird. Mengenverhältnisse und Reaktionsdauer können innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden, doch darf die Konzentration der Natronlauge nicht wesentlich erhöht werden, da die Verbindung durch stärkere Natronlauge zersetzt wird.

Die neue Verbindung soll zur Darstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 182217 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung einer Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols das Erhitzen des o-Nitrotoluols mit Quecksilberoxyd und alkalischen Laugen so lange fortsetzt, bis der Niederschlag ein in Salzsäure unlösliches Reaktionsprodukt enthält.

PATENTANMELDUNG Sch. 24262. Kl. 12 o.

DR. G. SCHULTZ IN MÜNCHEN UND F. GEHRE IN PASING B. MÜNCHEN.

Verfahren zur Herstellung von Gemischen aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphtha.

Vom 23. August 1905.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphtha, dadurch gekennzeichnet, daß Solventnaphtha, die Xylole, Äthylbenzol, Pseudocumol und Mesitylen enthält, mit einem Salpeter-Schwefelsäuregemisch zunächst unter Kühlung, hierauf unter

Erwärmung vornitriert und zuletzt nach Ersatz des Säuregemisches durch ein frisches, erheblichere Mengen Schwefelsäure enthaltendes Salpeter-Schwefelsäuregemisch ebenfalls anfänglich unter Kühlung und hierauf unter Erwärmung zu Ende nitriert wird.

No. 167297. (O. 4304.) Kl. 12 o. FIRMA K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol.

Vom 20. August 1903.

Ausgelegt den 30. Mai 1904. — Erteilt den 11. Dezember 1905.

Polyhalogenisierte Nitrokörper der Benzolreihe werden meist durch Nitrieren entsprechender Halogenderivate dargestellt. Der

umgekehrte Weg wurde technisch bis jetzt noch nicht benutzt.

Es wurde nun gefunden, daß bei Ein-

wirkung von Chlor auf p-Chlornitrobenzol bei Gegenwart eines Chlorüberträgers bei etwa 95 bis 110° in äußerst glatter Reaktion das 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol entsteht. Dieses Ergebnis war nicht vorauszusehen. In den Monatsheften für Chemie 11, S. 331, finden sich zwar Angaben über die Darstellung von 1:2-Dibrom-4-nitrobenzol, doch wird nach diesen unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet: erstens unter Druck und zweitens wird die zur vollständigen Umsetzung des Broms in Eisenbromid nötige Menge Eisenchlorid angewendet. Es konnte aus diesen Mitteilungen kein Schluß auf das Verhalten des Chlors gezogen werden, sondern es war wegen der viel energischeren Wirkungsweise des Chlors ein anderer Reaktionsverlauf zu erwarten.

Page hat die Einwirkung von Chlor auf Nitrobenzol in Gegenwart eines Chlorüberträgers studiert und gefunden (Liebig's Annalen 225, S. 206), daß bei 100° Tetrachlornitrobenzol, über 100° dagegen Perchlorbenzol entsteht, und er schreibt: „es ist bemerkenswert, daß hierbei die Chloratome stets paarweise und unter sich in Parastellung eintreten.“ Da nach seinen Angaben das zur Nitrogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom zuletzt (anscheinend gleichzeitig mit der Nitrogruppe) substituiert wird, so mußte ein Körper, welcher von vornherein das paraständige Wasserstoffatom nicht mehr, sondern an dessen Stelle Chlor enthält, für die Bildung von Perchlorbenzol besonders geeignet erscheinen. Es ist deshalb auffallend, daß bei einer Temperatur von 105° C, bei der Bildung von Perchlorbenzol schon möglich, sicher aber Tetrachlornitrobenzol zu erwarten war, gerade das Optimum für den Eintritt nur eines einzigen Chloratoms sich befindet. Es folgt also die Chlorierung im vorliegenden Falle auch nicht der Regel, daß die Chloratome paarweise eintreten, es bildet sich kein 1, 2, 5-Trichlor-4-nitrobenzol.

Beispiel:

Man schmilzt 20 kg p-Chlornitrobenzol, setzt 1 kg wasserfreies Eisenchlorid hinzu und leitet bei 95 bis 120° C Chlor ein. Die Temperatur bleibt bei nur geringer äußerer

Wärmezufuhr bald bei 105° konstant. Sobald die Gewichtszunahme 4,37 kg beträgt, gießt man die Masse in kaltes Wasser, wobei das Reaktionsprodukt erstarrt, wäscht es mehrmals mit Wasser von 50° aus und erhält so ein Rohprodukt in theoretischer Ausbeute, welches zur technischen Weiterverarbeitung direkt rein genug ist. Nach Umkristallisieren aus Alkohol besitzt das Dichlornitrobenzol den von Beilstein und Kurbatow (Liebig's Annalen 146, S. 41) angegebenen Schmelzpunkt von 43°. Hierdurch und durch seine weiteren Umsetzungen ist seine Konstitution bewiesen. Zu seinen Eigenschaften ist nachzutragen, daß es sich bei 755 mm Druck bei 256 bis 260° unzersetzt destillieren läßt.

Das 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol war bislang wegen seiner umständlichen Herstellungsweise von einer technischen Verwendung ausgeschlossen; dem ist durch vorliegendes Verfahren abgeholfen und es kann jetzt zur Darstellung wichtiger Zwischenprodukte für die Farbstofffabrikation dienen.

In diesem Beispiel kann das Eisenchlorid durch eine äquivalente Menge Eisen oder 3 kg Antimonpentachlorid ersetzt werden. Die Aufarbeitung ist in beiden Fällen die gleiche.

Wendet man Jod als Chlorüberträger an (in obigem Beispiel etwa 2 kg), so empfiehlt es sich, nach Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, zur Entfernung von etwas anhaftendem Jod mit Natriumthiosulfatlösung nachzuwaschen.

Phosphorpentachlorid wirkt etwas langsamer als Chlorüberträger, und es ist deshalb vorteilhaft, während der Chlorierung die Temperatur auf etwa 150° zu erhöhen. Man verwendet auf 20 kg p-Chlornitrobenzol etwa 5 kg Phosphorpentachlorid.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol, darin bestehend, daß man in der Wärme und bei Gegenwart eines Chlorüberträgers Chlor auf p-Chlornitrobenzol einwirken läßt.

E. P. 10678 vom 9. Mai 1904.

No. 161664. (O. 4501.) KL. 12q. FIRMA K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol.

Vom 31. März 1904.

Ausgelegt den 7. November 1904. — Erteilt den 22. Mai 1905.

Läßt man Chlor auf o-Nitroanisol in der Wärme und bei Gegenwart eines anorganischen Chlorüberträgers einwirken, so wirkt es zwar substituierend, aber gleichzeitig wird durch die nascierende Salzsäure ein großer Teil des Äthers verseift. Dieses Resultat entspricht den Erwartungen.

Wird die Chlorierung dagegen in Gegenwart von organischen Säuren, z. B. Ameisensäure, vorgenommen, so wird in glatter Reaktion 4-Chlor-2-nitroanisol gebildet, und es findet, was nicht vorausgesehen werden konnte, gar keine Verseifung der Methoxygruppe statt. Die Gegenwart eines anorganischen Chlorüberträgers, z. B. Eisen, ist nicht nötig, schadet aber auch nichts.

Es genügen so geringe Mengen organischer Säure, um einen glatten Reaktionsverlauf zu erzielen — nur etwa 15 pCt des o-Nitroanisols —, daß man noch eine andere Wirkung derselben als nur die eines Lösungsmittels annehmen muß, obwohl hierüber noch nichts Bestimmtes gesagt werden kann.

Berichte 2, S. 710 und Archiv der Pharmacie, Bd. 233, S. 31 ist die Chlorierung des Anisols mit Phosphorpentachlorid beschrieben und deren glatter Reaktionsverlauf betont; diese Methode liefert aber bei ihrer Anwendung auf o-Nitroanisol nur ölige, also unreine Produkte.

Beispiel:

153 Teile o-Nitroanisol und 23 Teile Ameisensäure (98 prozentig) werden gemischt und Chlor eingeleitet. Hierbei erhöht sich die Temperatur von selbst 60 bis 65° C und wird gegen Schluß der Reaktion auf 80° gesteigert, um die Masse flüssig zu erhalten. Sobald die Gewichtszunahme 35,5 Teile beträgt, wird in Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Chlornitroanisol abfiltriert. Für weitere Verarbeitung, z. B. Reduktion zu Chloranisidin, kann es so unmittelbar verwendet werden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol besitzt das Chlornitroanisol den Schmelzpunkt 96,5° C und erweist sich dadurch als identisch mit dem Produkt, welches in der Patentschrift 140133 beschrieben ist.

An Stelle der Ameisensäure kann man Essigsäure oder Monochloressigsäure verwenden; auch kann man einen anorganischen Chlorüberträger, z. B. Eisen, der Reaktionsmasse zufügen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 4-Chlor-2-nitroanisol, darin bestehend, daß man Chlor auf o-Nitroanisol bei Gegenwart von organischen Säuren einwirken läßt.

E. P. 25505 vom 23. November 1904.

No. 175022. (A. 11733.) KL. 12o.

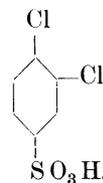
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1,2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure sowie der bei der darauffolgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren.

Vom 29. Januar 1905.

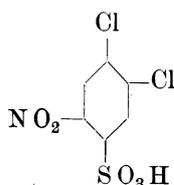
Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

In der Patentschrift 153299 ist angegeben, daß durch Nitrierung der o-Dichlorbenzolsulfosäure in schwefelsaurer Lösung eine Nitroverbindung entsteht, welche durch Reduktion in eine für die Darstellung von Azofarbstoffen geeignete Dichloranilinsulfosäure übergeht. Die als Ausgangsmaterial dienende o-Dichlorbenzolsulfosäure hat nach der Angabe der Patentschrift 137139 die Konstitution:

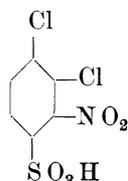


Es wurde nun gefunden, daß bei dieser Nitrierung der o-Dichlorbenzolsulfosäure zwei

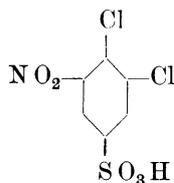
isomere Mononitrosulfosäuren entstehen, von denen die eine (Säure I) die Konstitution



besitzt, also die 1,2-Dichlor-5-nitrobenzol-4-sulfosäure ist, während die andere, durch die Leichtlöslichkeit des Natronsalzes gekennzeichnete Nitrosulfosäure (Säure II) voraussichtlich die Nitrogruppe in Nachbarstellung zum Chlor enthält, also entweder die 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol-4-sulfosäure:



oder die 1,2-Dichlor-6-nitrobenzol-4-sulfosäure:



ist.

Diese o-Stellung der Nitrogruppe zum Chlor ergibt sich daraus, daß die Diazo-Verbindung der aus dieser Säure II durch Reduktion entstehenden Dichloranilinsulfosäure beim Eintragen in Soda ein Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauscht.

Das Verfahren zur Trennung dieser isomeren Säuren, sei es in Form der Nitro-, sei es in Form der Aminoverbindungen, ergibt sich aus den folgenden Eigenschaften der betreffenden Säuren und ihrer Salze. Was die Nitrosulfosäuren anbelangt, so bedarf das Natriumsalz der Säure I bei 16° 20,4 Teile Wasser zur Lösung, während das Natriumsalz der Säure II sich bereits in der gleichen Gewichtsmenge heißen Wassers löst und aus dieser Lösung beim Erkalten nicht auskristallisiert. Für andere Salze dieser beiden Säuren wurden folgende Eigenschaften festgestellt. Das Calciumsalz der Säure I gibt feine weiße, leicht lösliche Nadeln, dasjenige der Säure II ist durch sehr große Löslichkeit ausgezeichnet. Das Bariumsalz der Säure I ist ziemlich löslich in heißem, wenig löslich in kaltem Wasser und bildet feine weiße Nadeln; das Bariumsalz der

Säure II dagegen ist mikrokristallinisch und auch in kaltem Wasser ziemlich löslich. Das Zinksalz der Säure I ist leicht löslich in heißem, ziemlich löslich in kaltem Wasser und bildet weiße Nadeln, wogegen das Salz der Säure II sehr leicht löslich ist.

Die Eigenschaften der entsprechenden reduzierten Säuren, d. h. der Dichloranilinsulfosäuren, sind folgende: Die Säure I braucht 29,4 Teile Wasser von 15° zur Lösung. Bei Gegenwart von Salzsäure oder Salzen ist die Löslichkeit eine noch geringere. Die Säure II dagegen braucht bei 16° nur 12,8 Teile Wasser zur Lösung. Die Eigenschaften der Salze dieser beiden Säuren sind folgende: Das Natriumsalz der Säure I bildet große, glänzende Blätter, welche in heißem Wasser sehr leicht löslich, weniger löslich in kaltem Wasser sind. Das Salz der Säure II bildet dagegen farblose Tafeln, die auch im kalten Wasser leicht löslich sind. Das Calcium- und das Bariumsalz der Säure I kristallisieren in Blättchen, die in heißem Wasser löslich, in kaltem Wasser wenig löslich sind, während diese beiden Salze der Säure II leicht löslich sind. Ferner ist das Zinksalz der Säure I auch in heißem Wasser wenig löslich; es bildet ein Kristallpulver; das Zinksalz der Säure II dagegen ist leicht löslich.

Beispiel 1.

Trennung der Nitrosäuren.

o-Dichlorbenzolsulfosaures Natrium (100prozentig) wird in Monohydrat gelöst und in der üblichen Weise mittelst Salpeterschwefelsäure nitriert. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Eis gegossen und ausgesalzen. Das so erhaltene Gemenge der Natronsalze wird in heißem Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, bis die Ausscheidung von Kristallen beginnt. Wird hierauf die Lösung abgekühlt, so kristallisiert die Säure I (1,2-Dichlor-5-nitrobenzol-4-sulfosäure) in Form ihres Natronsalzes in großer Reinheit aus. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Eindampfen noch geringe Mengen der Säure I aus, bei weiterem Eindampfen kristallisiert dann das Natronsalz der Säure II aus. Durch nochmaliges fraktioniertes Kristallisieren aus Wasser kann das Natronsalz dieser neuen Säure II gereinigt werden.

Beispiel 2.

Trennung der isomeren Säuren nach der Reduktion.

o-Dichlornitrobenzolsulfosaures Natrium wird mittelst verdünnter Essigsäure und Eisenpulver in der Kochhitze reduziert, worauf die Masse mit Soda alkalisch gemacht, filtriert und mit Salzsäure gefällt wird. Hierbei fällt die Säure I aus. Zur Gewinnung der Säure II wird ab-

filtriert und die Mutterlauge eingedampft, wobei die Säure II zusammen mit Kochsalz auskristallisiert. Die Masse wird in Wasser gelöst, durch Zusatz von Natronlauge oder Soda das Natronsalz hergestellt und die Lösung eingedampft. Durch Extraktion des Rückstandes mit Alkohol gewinnt man das reine Natronsalz der Säure II, welches sich aus Alkohol in kleinen undeutlich kristallinischen Warzen ausscheidet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Trennung der bei der Nitrierung der 1·2-Dichlorbenzol-4-sulfosäure,

sowie der bei der darauf folgenden Reduktion entstehenden isomeren Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Salze der Nitrosäuren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser oder die durch Reduktion entstehenden entsprechenden Aminosäuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der freien Sulfosäuren in Wasser voneinander trennt.

Fr. P. 362574 vom 20. Januar 1906.

No. 175582. (K. 28905.) KL. 12 g. DR. SIGMUND KAPFF IN AACHEN.

Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen.

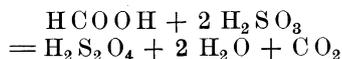
Vom 10. Februar 1905.

Ausgelegt den 26. April 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

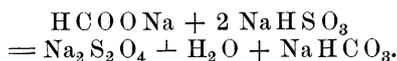
Es ist bekannt, daß sowohl Ameisensäure als schweflige Säure Reduktionsmittel sind.

Beide Körper für sich allein vermögen jedoch nur eine gewisse Reduktionswirkung auszuüben, z. B. ist keiner der beiden Körper im Stande, Indigodisulfosäure (Indigokarmin), Nitrobenzol, Paranitranilinrot usw. zu reduzieren.

Wohl aber geht, und dies ist das wesentliche Merkmal der Erfindung, die Reduktion dieser Stoffe vor sich, wenn beide Körper, Ameisensäure und schweflige Säure, an sich oder in Form ihrer Verbindungen gleichzeitig zur Einwirkung gebracht werden. Es entsteht dabei eine Reaktionssubstanz von weit stärkerer Reduktionswirkung, offenbar hydroschweflige Säure bezw. deren Salze, etwa nach folgenden Gleichungen:



bezw.



Statt der Natronsalze können auch andere Salze oder Anlagerungsprodukte, wie z. B. Bisulfit-Formaldehyd, Bisulfit-Aceton, ameisensaures Zink, Aluminium usw., gebraucht werden. Auch können, da die Reaktion am besten in saurer Lösung vor sich geht, organische oder anorganische Säuren, oder saure oder säure-abstractende Salze, oder z. B. für Druckereizwecke auch unterstützende Stoffe, wie Acetin, Glycerin, Glukose, Fettverbindungen usw. zugefügt werden.

Man kann die genannten Körper vor dem Gebrauch mischen event. in Lösung und die Mischung verwenden, oder man kann sie nacheinander anwenden.

Auf der Bildung von Thiosulfat, wie man nach den Ber. d. D. chem. G. 28 (1895), S. 2377, annehmen könnte, kann das vorliegende Verfahren nicht beruhen, da mit diesem Verfahren weit kräftigere Reduktionswirkungen erzielt werden können als mit Thiosulfat. Z. B. wird bei vorliegendem Verfahren eine Lösung von Indigodisulfosäure entfärbt, nicht aber mit Thiosulfat.

Die Anwendung des vorliegenden Reduktionsverfahrens ist sehr mannigfaltig. Sie erstreckt sich auf die Reduktion organischer und anorganischer Körper, z. B. bei der Herstellung von Farbstoffen oder pharmazeutischen Produkten und deren Hilfs- und Ausgangsmaterialien, in der Bleicherei, Färberei und Druckerei zum Reduzieren, Abziehen und Ätzen von Farbstoffen, in der Kunstseidenindustrie, auf die Überführung von Eisenoxydsalzen in Oxydulsalze, in der Zelluloseindustrie, zum Entbasten von Seide, Leinen, Ramie usw.

Das Verfahren ist viel billiger als die Reduktion mit den im Handel befindlichen Hydrosulfiten; es ist bequemer und praktischer als die Reduktionen mit Zinkstaub usw., da keine unlöslichen Niederschläge wie z. B. Zink-, Kalk- usw. Verbindungen vorhanden sind bezw. entstehen.

Beispiele:

1. Erhitzt man eine Mischung von Wasser, ameisensaurem Natron, Natriumbisulfit, Salzsäure und Nitrobenzol offen, oder besser in

geschlossenen Gefäß, so entsteht Anilin bzw. salzsaures Anilin, das man mittelst Alkali und Wasserdampf abdestillieren kann.

2. Erwärmt man eine mit Indigokarmin blaugefärbte wässrige Lösung von Natriumbisulfit und Ameisensäure oder ameisen-saurem Natron, so beginnt bei etwa 75° die Reduktion und die Lösung wird gelb.

3. Man bedruckt einen mit Paranitranilinrot gefärbten Baumwollstoff mit folgender Ätzmasse: 30 g Britisch Gum, 20 g ameisen-saures Natron, 5 g Weinsäure, 40 g Wasser werden heiß zusammengerührt; nach dem Erkalten fügt man 100 g Natriumbisulfit 38° Bé. hinzu. Man dämpft möglichst unter Luftabschluß. Die bedruckten Stellen werden dadurch weiß geätzt. Man wäscht und behandelt wie gewöhnlich.

Ebenso wie Baumwolle kann man auch Wolle, Seide usw. ätzen, welche mit ätzbaren Farbstoffen vorgefärbt waren. Buntätzen lassen sich wie gewöhnlich dadurch herstellen, daß man der Ätzmasse Farbstoffe zusetzt, welche durch Reduktionen nicht zerstört werden.

4. Kocht man Lösungen von Eisenchlorid mit Bisulfit und Ameisensäure, so findet unter Entfärbung der Flüssigkeit Reduktion statt, was die beiden Stoffe einzeln nicht vermögen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, das man die zu reduzierende Verbindung der gleichzeitigen Einwirkung von Ameisensäure und schwefliger Säure bzw. von Verbindungen dieser Säuren aussetzt.

Fr. P. 362985 vom 3. Februar 1906.

Die reduzierenden Wirkungen des Ameisensäure-Bisulfit-Gemisches sind auf die Bildung von Hydrosulfit zurückzuführen, dessen Formaldehyd- oder Acetonverbindung man isolieren kann, wenn man Formaldehyd- oder Acetonbisulfit mit ameisen-saurem Ammoniak gegen 100° erhitzt. A. Dubosc, *Rév. gén. mat. col.* 1905, S. 99.

Über die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen usw. mit Hydrosulfit vergl. auch E. Grandmougin, *Ber.* 39, S. 3561.

PATENTANMELDUNG M. 28239. KL. 12q.

DR. J. MEISENHEIMER IN BERLIN UND DR. E. PATZIG IN GR.-LICHTERFELDE.

Verfahren zur Einführung von Aminogruppen in Di- und Polynitroverbindungen der Benzolreihe.

Vom 22. September 1905.

Zurückgezogen August 1906.

Ausgelegt den 25. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Einführung von Aminogruppen in Di- und Polynitroverbindungen der Benzolreihe, darin bestehend, daß man auf die entsprechenden Nitroverbindungen Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung unter

starker Abkühlung einwirken läßt und aus der Lösung die entstandenen Aminoverbindungen eventuell durch Ansäuern abscheidet.

Vergl. die ausführliche Beschreibung der interessanten Reaktion von J. Meisenheimer und E. Patzig, *Ber.* 39, 2533.

No. 169357. (A. 11472.) KL. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Aminophenyläthersulfosäure ($\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = 1:2:4$).

Vom 9. November 1904.

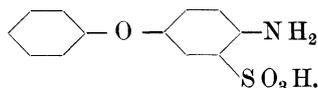
Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 12. Februar 1906.

Wird p-Aminophenyläther in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung langsam auf 80 bis 100° erwärmt, so wird eine Sulfosäure gebildet, welche die Sulfogruppe in dem nicht amidierten Kern enthält. Die aus dieser Sulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln

mit den üblichen Komponenten erhaltenen Farbstoffe eignen sich nicht zur Darstellung von Lacken.

Es wurde nun gefunden, daß im Gegensatz hierzu eine als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Lackfarbstoffen sehr wertvolle

Sulfosäure dieses Äthers erhalten wird, wenn man das saure Sulfat des p-Aminophenyläthers bei 180° dem „Backprozeß“ unterwirft. Die so entstandene Sulfosäure hat folgende Konstitution:



Bei der Sulfurierung ist demnach die Sulfo-Gruppe in denselben Kern eingetreten, in welchem die Aminogruppe sich befindet. Dieses Resultat war, auch mit Rücksicht auf die in der Patentschrift 146655 der Kl. 22 f enthaltenen Angaben, wonach p-Phenetidin bzw. p-Anisidin bei der Sulfurierung nach dem Backverfahren eine die Sulfo-Gruppe in o-Stellung enthaltende Aminosulfosäure ergeben, nicht vor auszusehen; denn bei der Sulfurierung dieser Verbindungen mußte natürlich die Sulfo-Gruppe in den Benzolkern und nicht etwa in die Methyl- oder Äthylgruppe eintreten. Dagegen mußte bei der Sulfurierung des p-Aminophenyläthers damit gerechnet werden, daß die Sulfo-Gruppe in den zweiten, d. h. den nicht amidierten Benzolkern eintreten würde. Und dies um so mehr, als nach den Literaturangaben (Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 832, Abs. 3 von unten) Phenyläther von konzentrierter Schwefelsäure bei 100° in eine Disulfosäure übergeht, in welcher die beiden Sulfo-Gruppen auf die beiden Benzolkerne verteilt sind.

Über die Verwendbarkeit dieser neuen Säure als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Azofarbstoffen, welche zur Lackfabrikation geeignet sind, ließ sich nichts voraussagen, da bis jetzt durch die Patentschrift 145915 der Kl. 22 f lediglich bekannt geworden ist, daß die isomere o-Aminophenyläther-p-sulfosäure durch Kuppeln mit $\beta_1\beta_2$ -Oxynaphthoesäure einen für die Darstellung von Lacken geeigneten Azofarbstoff gibt, während über die Kombinationen mit β -Naphthol und anderen üblichen Komponenten nichts bekannt geworden ist.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene neue Säure unterscheidet sich von der oben erwähnten isomeren dadurch, daß schon

ihr Natriumsalz eine weit geringere Löslichkeit besitzt, während die freien Sulfosäuren ungefähr gleich schwer löslich in Wasser sind.

Beispiel:

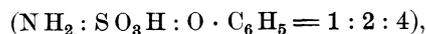
186 Teile des p-Aminophenyläthers werden in wenig Wasser suspendiert, die berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure (100 Teile) zugegeben und die Masse bei 100° zur Trockne gebracht, worauf man sie 12 Stunden auf 180° erhitzt. Die Schmelze löst man unter Zusatz von 110 Teilen Soda in Wasser und entfernt den unveränderten p-Aminophenyläther mit einem passenden Lösungsmittel, z. B. Äther oder Benzol. Durch Lösen des Natriumsalzes in heißem Wasser, Filtrieren und Zersetzen mit Salzsäure gewinnt man die freie Sulfosäure, die sich beim Umkristallisieren aus Wasser in feinen Blättchen abscheidet.

Sowohl die freie Säure als auch namentlich das Natriumsalz sind in Wasser schwer löslich. Das Calcium- und besonders das Bariumsalz sind sehr schwer löslich; besonders charakteristisch ist das Kupfersalz, welches selbst aus sehr verdünnten Lösungen des Natrium- oder Calciumsalzes in gelblich grünen Flocken gefällt wird.

Die neue Sulfosäure läßt sich glatt diazotieren, wenn man ihr Natriumsalz mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit vermischt und diese Mischung in verdünnte Salzsäure unter Kühlung einlaufen läßt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Aminophenyläthersulfosäure



dadurch gekennzeichnet, daß das saure Sulfat des p-Aminophenyläthers auf 180° erhitzt wird.

E. P. 9325 vom 3. Mai 1905.

PATENTANMELDUNG F. 19707. KL. 12 q.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HOCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der 1-Amino-4-Chlorbenzol-2-sulfosäure.

Vom 10. Januar 1905.

Zurückgezogen November 1905.

Ausgelegt den 20. August 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 1-Amino-4-Chlorbenzol-2-sulfosäure, darin bestehend, daß

man das saure Sulfat des 4-Chloranilin auf Temperaturen über 200° erhitzt.

No. 172461. (A. 11192.) KL. 12 q.
 AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

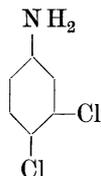
Verfahren zur Darstellung einer 3·4-Bichloranilinsulfosäure.

Vom 28. Juli 1904.

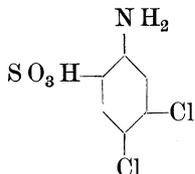
Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Bichloranilinsulfosäuren sind bis jetzt durch Sulfurieren von Bichloranilin noch nicht erhalten worden.

Es wurde nun gefunden, daß das Bichloranilin folgender Konstitution:



beim Sulfurieren glatt eine einheitliche, wohlcharakterisierte Monosulfosäure liefert, der wahrscheinlich die folgende Konstitution zukommt:



Daß die Sulfurierung diesen einheitlichen Verlauf nimmt, war von vornherein nicht zu erwarten. Da ein Chloratom einer eintretenden Sulfogruppe die ortho- oder para-Stellung zuweist, so würde im vorliegenden Falle das Chloratom in 4, die Sulfogruppe nach 5 orientieren, da die para-Stellung besetzt ist; diese Orientierung würde zusammenfallen mit derjenigen der Aminogruppe, welche, wie die Publikation von Claus & Bopp (vergl.

Friedlaender. VIII.

Liebigs Annalen, Bd. 265, S. 104 ff.) zeigt, bei dem m-Chloranilin gleichfalls nach der 5-Stellung orientiert. Wirkt nun das die 3-Stellung einnehmende Chloratom gleichfalls orientierend auf die eintretende Sulfogruppe, so würde es dieser die 6-Stellung zuweisen, da die in Betracht kommende ortho-Stellung schon besetzt ist. Sonach war ein einheitlicher Verlauf der Sulfurierung des 3·4-Bichloranilins nicht zu erwarten, sondern man hätte annehmen müssen, daß ein Gemisch isomerer Sulfosäuren entstehen würde.

Die Herstellung der neuen Bichloranilinsulfosäure geschieht in folgender Weise:

Molekulare Mengen von 3·4-Bichloranilin und Schwefelsäure werden auf etwa 215° erhitzt. Das Erhitzen geschieht vorteilhaft in einem für die Herstellung von Sulfanilsäure sowie anderer Sulfosäuren üblichen Backofen. Aus der erhaltenen Reaktionsmasse wird die neue Bichloranilinsulfosäure durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure rein gewonnen. Die Säure stellt in dieser Form ein weißes Pulver dar, das in 200 Teilen siedendem Wasser und in 1000 Teilen Wasser von 20° löslich ist und aus siedender wässriger Lösung in feinen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die Säure liefert eine Diazoverbindung, welche farblos und gleichfalls in Wasser schwer löslich ist; die Salze der Säure kristallisieren fast sämtlich gut. Das Natriumsalz bildet große glänzende Blättchen, die in 1,5 Teilen siedendem Wasser und in 5 Teilen Wasser von 20° löslich sind. Das Kaliumsalz läßt sich in besonders schönen Kristallen erhalten und ist in 2,5 Teilen Wasser von 100°, aber erst in 25 Teilen Wasser von 20° löslich. Das Kupfersalz ist gelbgrün gefärbt und in

120 Teilen Wasser von 20° löslich. Das Baryumsalz ist in 50 Teilen Wasser, das Zinksalz in 30 Teilen Wasser von 20° löslich.

Die vorstehend beschriebene Dichloranilinsulfosäure soll zur Herstellung von Farbstoffen bzw. Zwischenprodukten für die Farbstoffherstellung Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer 3·4-Bichloranilinsulfosäure, darin bestehend, daß man 3·4-Bichloranilin mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 353447 vom 16. März 1905. Vergl. auch D. R. P. 162635, 172461.

No. 178299. (B. 40650.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung gechlorter Amidine.

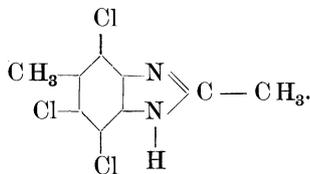
Vom 6. August 1905.

Ausgelegt den 16. Juli 1906. — Erteilt den 21. Oktober 1906.

Amidine, welche zwei zu den Stickstoffatomen orthoständige Chloratome enthalten, sind bisher aus den entsprechenden o-Nitroacylamidoverbindungen noch nicht dargestellt worden.

Es hat sich nun gezeigt, daß diese Körper in einfacher und glatter Weise dadurch erhalten werden können, daß man die erwähnten Nitroacylamidoverbindungen sowie die Alkylverbindungen dieser Körper reduziert. Es entsteht in diesem Falle ein Gemisch der gewünschten Amidine und der entsprechenden Acyl-o-diamine, welche letztere sich jedoch ohne weiteres durch den Einfluß erhöhter Temperatur bzw. von wasserentziehenden Mitteln in die ersteren überführen lassen.

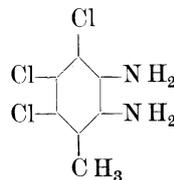
Ein Amidin, welches neben anderen Chloratomen zwei zu den Stickstoffatomen orthoständige Chloratome enthält, ist zwar bekannt. Es ist dies das in Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage, Band IV (1899), Seite 880 unten beschriebene Amidin der Formel



Es ist jedoch nicht erhalten worden durch Amidinbildung aus einem gechlorten Diamin, sondern durch Chlorieren des entsprechenden chlorfreien Amidins mittelst Chlorkalk und Salzsäure.

Auch ein auf dem Wege der Ringschließung aus einem gechlorten Diamin erhaltenes Amidin, welches mehrere Chloratome im Kern, aber nur eines in o-Stellung zu einer der Aminogruppen enthält, ist in der Literatur beschrieben.

Seelig, Annalen 237 (1887), S. 144, erhielt aus β -Trichlortoluyldiamin, welches nach Prenntzell, Annalen 296 (1897), S. 182, als 4 : 5 : 6 Trichlortoluyldiamin anzusprechen ist,



durch 40 bis 50 stündiges Kochen mit Eisessig neben schmierigen Produkten einen braunen Körper, der „größtenteils“ aus Amidin bestand. Während also, wie bekannt, beim o-Phenyldiamin die Amidinbildung beim Erhitzen mit Eisessig innerhalb weniger Stunden erfolgt und eine glatt verlaufende Reaktion darstellt, vollzieht sich, wie aus obigen Angaben ersichtlich, die Amidinbildung bei dem genannten substituierten Diamin bereits sehr schwerfällig. Man kann dies erklären einerseits durch sterische Verhältnisse, andererseits aber auch als Folge der Abschwächung der basischen Eigenschaften durch die substituierenden Chloratome, von denen das eine sich in Orthostellung zu einer der beiden Aminogruppen befindet, mithin in derjenigen Stellung, welche bekanntlich am meisten schwächend auf die Basizität der benachbarten Amidogruppe einwirkt.

Es ist aber auch noch ein weiterer Fall bekannt, welcher zeigt, daß die Amidinbildung durchaus keine für ein acetyliertes Orthodiamin selbstverständliche Reaktion ist.

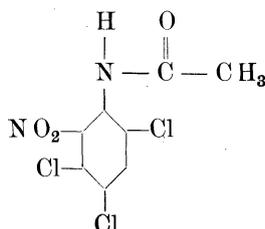
Beim Reduzieren usw. des aus Trichloroessigsäure und m-Nitro-p-toluidin entstehenden Trichloracetyl-m-nitro-p-toluids tritt überhaupt keine Amidinbildung ein, obwohl beide der Aminogruppe benachbarten Wasserstoffatome nicht substituiert sind. Die bei der Bildung

des Seeligschen Amidins bereits aufs deutlichste auftretende Behinderung der Reaktion ist hier somit bis zum vollständigen Versagen gesteigert. Worauf dies zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Sowohl sterische Verhältnisse, als Abschwächung der Basizität, als auch beide Ursachen gleichzeitig mögen das Versagen bewirken.

Unter diesen Umständen war somit nicht vorzusehen, wie weit die Behinderung der Reaktion in den den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildenden Fällen gehen würde, in denen es sich um Amidinbildung aus Acyldiaminen handelt, deren basische Eigenschaften durch zwei den Aminogruppen benachbarte Chloratome auf die denkbar stärkste Weise geschwächt sind.

Beispiel 1.

100 Gewichtsteile Acetyltrichlornitranilid

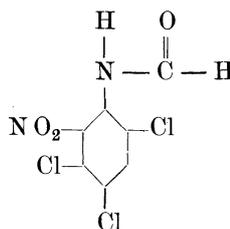


Schmelzpunkt 194°.

erhalten durch Nitrierung von Acetyltrichloranilid, Schmelzpunkt 186 bis 187°, werden mit 400 Gewichtsteilen Eisen, 15 Gewichtsteilen Eisessig in 600 Gewichtsteilen Wasser und 100 Gewichtsteilen Xylol unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt, bis eine mit Alkohol und Natronlauge erhitzte Probe der Xylollösung keine Gelbfärbung mehr zeigt. Nach beendeter Reduktion wird das sehr schwer lösliche Reduktionsprodukt mit Xylol heiß extrahiert. Die aus der Xylollösung ausscheidbaren Kristallisationen lassen sich durch Alkohol trennen in das schwerer lösliche, bei 200° schmelzende Acetyltrichlor-*o*-phenyldiamin und das leichter lösliche, bei 285° schmelzende Äthenyltrichloramidin. Aus dem Gemisch der beiden Körper erhält man ein einheitliches Amidin, wenn man die aus der Xylollösung abgeschiedenen Kristalle für sich bis zum Aufhören der Wasserabspaltung auf 200 bis 290°, oder mit etwa 3 Teilen Eisessig etwa 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Hierbei tritt zuerst Lösung der Acetverbindung ein, worauf die Ausscheidung des Amidins erfolgt.

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile Formyltrichlornitranilid

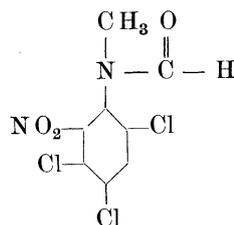


Schmelzpunkt 164°.

erhalten durch Nitrieren des *as*-Formyltrichloranilids, Schmelzpunkt 172 bis 173°, werden mit 400 Gewichtsteilen Eisen, 30 Gewichtsteilen 30 prozentiger Salzsäure, 600 Gewichtsteilen Wasser und 1000 Gewichtsteilen Xylol unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Reduktion wird Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben und das äußerst schwer lösliche Reduktionsprodukt mit heißem Xylol extrahiert. Aus der Xylollösung scheidet sich beim Erkalten das Methenyltrichloramidin aus. Es kann durch Sublimation gereinigt werden. Schmelzpunkt 303 bis 304°. Das entsprechende Formyltrichlororthophenyldiamin zeigt denselben Schmelzpunkt; es geht beim Schmelzen in das Amidin über.

Beispiel 3.

100 Gewichtsteile Methylformyltrichlornitranilid

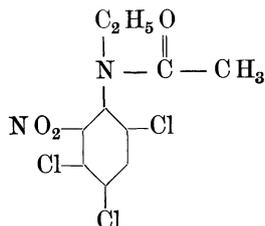


Schmelzpunkt 124 bis 125°.

werden, wie unter Beispiel 1 angegeben, reduziert. Aus der Xylollösung kristallisiert die entsprechende Diaminverbindung vom Schmelzpunkt 159 bis 160° in Gemisch mit dem den gleichen Schmelzpunkt zeigenden Methylmethenyltrichloramidin; durch fraktionierte Kristallisation aus Xylol kann man das schwerer lösliche Formyldiamin vom Amidin trennen. Durch Destillation im Vakuum (Siedepunkt 230° bei 14 mm absolutem Druck) erhält man aus dem Gemisch einheitliches Amidin.

Beispiel 4.

100 Gewichtsteile Äthylacetyltrichlornitranilid

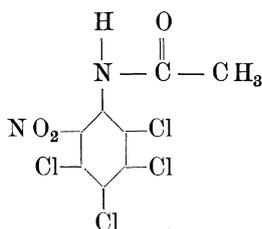


Schmelzpunkt 87 bis 89°

werden nach Beispiel 1 reduziert. Das aus der Xylollösung sich ausscheidende Gemisch von Diamin und Amidin wird mit dem doppelten Gewicht Eisessig 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 98 bis 99°, sie stellen das Acetat des Äthyläthylnitrichloramidins dar, welches beim Erhitzen auf 100° in die bei 116 bis 117° schmelzende Amidinbase übergeht.

Beispiel 5.

100 Gewichtsteile Acetyltetrachlornitranilid

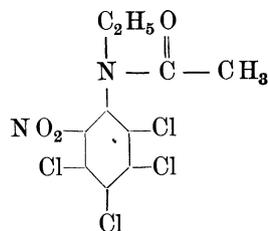


Schmelzpunkt 201 bis 202°

werden, wie unter Beispiel 1 angegeben, reduziert. Aus der Xylollösung kristallisiert die entsprechende Diaminoverbindung vom Schmelzpunkt 223 bis 224°, welche durch Erhitzen auf 300° und Sublimation in das über 300° schmelzende Äthylnitritetrachloramidin übergeht.

Beispiel 6.

Aus der Äthylverbindung des Acetyltetrachlornitranilids

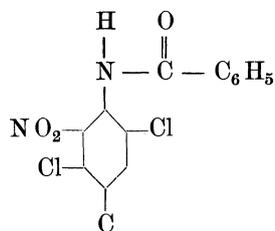


erhält man, wenn nach Beispiel 1 reduziert wird, die entsprechende, bei 203 bis 204° schmelzende Diaminoverbindung, aus welcher durch mehrstündiges Erhitzen in Eisessiglösung das bei 149° schmelzende Äthyläthylnitritetrachloramidin entsteht.

In gleicher Weise erhält man aus der Benzylverbindung des Acetyltetrachlornitranilids die entsprechende, bei 135 bis 137° schmelzende Diaminoverbindung und das bei 176 bis 177° schmelzende Benzyläthylnitritetrachloramidin.

Beispiel 7.

100 Gewichtsteile Benzoyltrichlornitranilid



nach Beispiel 1 reduziert, geben die bei 205 bis 207° schmelzende Diaminoverbindung, aus welcher bei der Destillation im Vakuum das bei 268 bis 269° schmelzende Benzylnitrittrichloramidin entsteht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Amidinen mit zwei zu den Stickstoffatomen orthoständigen Chloratomen, dadurch gekennzeichnet, daß man die o-Nitroacylamidoverbindungen des as-Trichlorbenzols und des v-Tetrachlorbenzols sowie die Alkylverbindungen dieser Körper reduziert und die neben den Amidinen entstehenden Acyldiamine eventuell unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel durch Erhitzen in die Amidine überführt.

E. P. 10228 vom 1. Mai 1906.

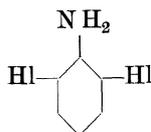
No. 180203. (B. 40546.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

**Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogenerter
aromatischer Amine.**

Vom 23. Juli 1905.

Ausgelegt den 13. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Unter den halogenierten aromatischen Aminen nehmen, wie gefunden wurde, diejenigen drei- und mehrfach halogenierten Aniline, welche zwei Halogenatome in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten, einen besonderen Platz ein. So setzen sie z. B. schon dem Eintritt eines Alkyls oder auch eines Acyls in die Aminogruppe erheblichen Widerstand entgegen. Es erscheint dies nicht besonders überraschend, da beim Vorhandensein der Atomgruppe



sterische Behinderungen in der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe leicht verständlich sind. Zur Erläuterung dieser Verhältnisse mögen folgende Vergleiche dienen:

Während *as*-Trichloranilin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 5$), welches also nur ein Chloratom in o-Stellung zur Aminogruppe enthält, mit Jodmethyl im molekularen Verhältnis 20 Stunden auf dem Wasserbad unter gewöhnlichem Druck erhitzt, 50 pCt der Theorie an monoalkylierter Base liefert, erhält man aus dem doppelt orthohalogen substituierten *s*-Trichloranilin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$) unter den gleichen Bedingungen überhaupt kein alkyliertes Produkt; desgleichen entsteht beim Arbeiten unter Druck durch Erhitzen von *as*-Trichloranilin mit Chlormethyl unter Zusatz von Magnesia und Wasser in einer Rührbombe während 40 Stunden auf 125° eine reichliche Menge von *as*-Monomethyltrichloranilin, während unter gleichen Bedingungen *s*-Trichloranilin unverändert bleibt. Bei acylierten Chloranilinen genügt fernerhin schon ein einziges in o-Stellung zur Acylaminogruppe befindliches Halogenatom, um glatte Alkylierung zu vereiteln. So findet beim Erwärmen von *as*-Acettrichloranilid oder *v*-Acettetrachloranilid ($\text{NH} \cdot \text{Ac} : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$) in alkoholischer Lösung mit Natrium und Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflußkühler nur eine teilweise Alkylierung der Acetverbindung statt; es tritt der Hauptsache nach Abspaltung der Acetgruppe ein. An Stelle der zu erwartenden

Acetylalkylverbindung erhält man neben kleinen Mengen sekundärer Base und unveränderter Acetverbindung der Hauptsache nach die ursprüngliche primäre Base zurück. Die Menge der so zurückgebildeten Base betrug z. B. bei einem Alkylierungsversuch des *v*-Acettetrachloranilids mit Natrium und Jodmethyl 76 pCt der Theorie, bei einem Versuch das gleiche Anilid mittelst Natrium und Jodäthyl zu alkylieren, sogar 100 pCt der Theorie.

Unter diesen Umständen konnte man daher erst recht erwarten, daß acylierte drei- oder mehrfach chlorierte Aniline mit zwei Halogenatomen in o-Stellung zur Acylaminogruppe dem Eintritt von Alkyl große Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Diese Erwartung trifft indes, wie sich überraschenderweise gezeigt hat, nicht zu. Vielmehr ist es möglich, die acylierten Tri- und Tetrahalogenaniline mit beiderseitig durch Halogen besetzter o-Stellung sowie das acylierte Pentachloranilin in Form ihrer Natriumverbindungen durch die Einwirkung von Halogenalkyl in Acylalkylpolyhalogenaniline zu verwandeln. Diese Verwandlung erfolgt sogar in glatter Weise, und es ist also durch die Einführung des Acyls sogar eine derartige Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms eingetreten, daß die vorher kaum zugängliche Stelle mit großer Leichtigkeit Alkylgruppen aufnimmt.

Zur Erläuterung des Verfahrens mögen folgende Beispiele dienen:

Beispiel 1.

100 Gewichtsteile *as*-Acettetrachloranilid ($\text{NH} \cdot \text{Ac} : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$), 250 Gewichtsteile Alkohol, in welchem zuvor 7,5 Gewichtsteile Natrium gelöst wurden, und 25 Gewichtsteile Chloräthyl werden in einem Autoklaven etwa 24 Stunden im Wasserbad erhitzt bezw. so lange, bis eine Abnahme des anfänglich auf 3 Atm. steigenden Druckes nicht mehr stattfindet.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand zur Entfernung von Kochsalz mit warmem Wasser zum Schmelzen gebracht und gewaschen. Man kann ihn durch Destillation im Vakuum sowie durch Kristalli-

sieren aus Alkohol reinigen; das as. Äthylacetyltetrachloranilid schmilzt bei 73 bis 74°.

Beispiel 2.

100 Gewichtsteile as. Acettetrachloranilid, 250 Gewichtsteile Holzgeist, in welchem zuvor 15 Gewichtsteile Ätznatron gelöst wurden, und 20 Gewichtsteile Chlormethyl werden in einem Autoklaven etwa 24 Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Druck steigt bis zu etwa 6 Atm. Die Aufarbeitung geschieht wie unter Beispiel 1 angegeben ist.

Das as. Methylacetyltetrachloranilid schmilzt, aus Alkohol kristallisiert, bei 96 bis 97°.

Beispiel 3.

100 Gewichtsteile s. Acettetrachloranilid, 500 Gewichtsteile Alkohol, in welchem zuvor 15 Gewichtsteile Ätznatron gelöst wurden, und 50 Gewichtsteile Benzylchlorid werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung geschieht wie unter Beispiel 1 angegeben ist.

Aus Alkohol kristallisiert schmilzt das s. Benzylacetyltetrachloranilid bei 97°.

Beispiel 4.

100 Gewichtsteile as. Benzoyltetrachloranilid (Schmelzpunkt 204 bis 205°), 300 Gewichtsteile Alkohol, in welchem zuvor 6,9 Gewichtsteile Natrium gelöst wurden, und 38 Gewichtsteile Benzylchlorid werden 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Beispiel 1.

Das erhaltene as. Benzylbenzoyltetrachloranilid zeigt aus Alkohol kristallisiert den Schmelzpunkt 134°.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Produkte sollen in erster Linie als Kampferersatzmittel bei der Fabrikation zelluloidartiger Körper Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach halogener aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen, darin bestehend, daß man die Alkalisalze der Acylverbindungen mit Halogenalkylen behandelt.

Fr. P. 365297 vom 14. April 1906. E. P. 8077 vom 3. April 1906.

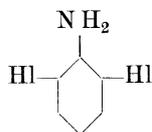
No. 180204. (B. 40547.) Kl. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine.

Vom 23. Juli 1905.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Unter den halogenierten aromatischen Aminen nehmen vorgenommene Untersuchungen zufolge diejenigen drei- und mehrfach halogenierten Aniline, welche zwei Halogenatome in o-Stellung zur Aminogruppe enthalten, einen besonderen Platz ein. So setzen sie z. B. schon dem Eintritt eines Alkyls oder auch eines Acyls in die Aminogruppe erheblichen Widerstand entgegen. Es erscheint dies nicht besonders überraschend, da beim Vorhandensein der Atomgruppe



sogenannte sterische Behinderungen in der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen leicht verständlich sind.

Diese Verhältnisse mögen durch einige Beispiele erläutert werden:

Während bekanntlich das nur in einer Orthostellung Halogen enthaltende 2·4-Dichloranilin sich mit 90 prozentiger Ameisensäure in geringem Überschuß (1 Mol.: 1·6 Mol.) schon durch 1 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad in die Formylverbindung verwandeln läßt (vgl. Ber. XXXII, S. 3636), gelangt man zu derjenigen des 2:4:6-Trichloranilins, in welchem also beide o-Stellungen durch Halogen besetzt sind, erst durch Behandeln desselben mit überschüssiger wasserfreier Ameisensäure in der Siedehitze während 60 bis 70 Stunden (vergl. Ber. XXXII, S. 3636); dabei bleibt, wie gefunden wurde, selbst bei Anwendung von 6,4 Mol. wasserfreier Ameisensäure ein erheblicher Teil Base unverändert. Desgleichen liefern das as.-Trichloranilin sowie das v-Tetrachloranilin, in welchen niemals nur ein o-ständiges Chlor enthalten ist, mit 90 prozentiger Ameisensäure in geringem Überschuß erhitzt die reine Formylverbindung in vorzüglicher Ausbeute; während aus den entsprechenden, in beiden o-Stellungen halogensubstituierten Anilinen, dem

s-Trichloranilin und dem as.-Tetrachloranilin unter den gleichen Bedingungen keine Spur der entsprechenden Formylverbindungen erhalten wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Acetyl- und Benzoylverbindungen. Die Acetylierung mit Hilfe von Acetylchlorid tritt bei den nur ein Chloratom in o-Stellung tragenden Chloranilinen: 2·5-Dichloranilin (p-Dichloranilin) und as.-Trichloranilin so leicht ein, daß die Reaktion durch Verdünnen mit Eisessig noch gemildert werden muß (Ann. 196, 215). Dagegen sind die doppelt orthochlorsubstituierten Verbindungen, das s-Trichloranilin (vergl. auch Ber. 32, 3636) und das as.-Tetrachloranilin nur schwer zu acetylieren; die Temperatur muß bei diesen Körpern bei Verwendung von Acetylchlorid sogar wesentlich über dessen Siedepunkt (56° C), nämlich auf 100 bis 125° (im Rohr) erhöht werden.

Von Benzoylverbindungen mehrfach chlorierter Basen, erhalten durch Benzoylierung der Base, ist nur diejenige des s-Trichloranilins bekannt. Man erhält sie nach Chataway, Orton und Hurlley (Ber. 32, S. 3637) durch Erhitzen des s-Trichloranilins mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Aus den an anderer Stelle (Ber. 33, S. 2396) gemachten Angaben derselben Autoren ist zu ersehen, daß die Reaktionsfähigkeit des s-Trichloranilins gegenüber Benzoylchlorid im Vergleich zu derjenigen des o-Chloranilins ganz außerordentlich herabgemindert ist. Das letztere läßt sich nämlich gemäß der genannten Literaturstelle nach der Schotten-Baumannschen Methode, d. h. bereits durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in kaltem alkalischen Wasser verteilte o-Chloranilin, in die Benzoylverbindung überführen. Es erweist sich somit auch gegenüber Benzoylchlorid ein nur mit einem orthoständigen Chlor besetztes Anilin viel reaktionsfähiger als das mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen besetzte s-Trichloranilin.

Da nun durch den Eintritt von Alkyl in aromatische Basen die basischen Eigenschaften der betreffenden Körper bekanntlich noch weiter herabgedrückt werden und somit der Eintritt eines Acyls eine weitere Erschwerung erfährt, war nicht vorauszusehen, ob die Herstellung von Alkylacylverbindungen der genannten Polychloraniline aus deren Alkylverbindungen überhaupt noch gelingen würde.

Es hat sich nun gezeigt, daß man imstande ist, organische Säurereste, zwar nicht mittelst der Säuren selbst, wohl aber mittelst deren Chloride und Anhydride überraschend glatt in die Alkylverbindungen obiger Polychloraniline einzuführen, so daß man so zu den ersten Repräsentanten alkylierter Acylverbindungen höher chlorierter Basen gelangt.

Beispiel 1.

100 Gewichtsteile s-Monomethyltrichloranilin (Smp. 28 bis 29° C) werden mit 100 Gewichtsteilen Eisessig und 20 Gewichtsteilen Acetylchlorid im Wasserbad unter Druck erhitzt, bis eine Probe ein weiteres Fortschreiten der Reaktion nicht mehr erkennen läßt. Nach dem Ausblasen der Salzsäure wird etwa noch vorhandenes Acetylchlorid und Eisessig abdestilliert und der Rückstand durch Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. verdünntem Alkohol, gereinigt. Man erhält so das s-Methylacetyltrichloranilid vom Smp. 89 bis 90°.

Verwendet man an Stelle des s-Monomethyltrichloranilins die äquivalente Menge des Monoäthyltrichloranilins (Sp. 148 bis 153° C bei 25 mm Druck) oder des s-Monobenzyltrichloranilins (Sp. 225 bis 227° C bei 21 mm Druck), so erhält man das s-Äthylacetyltrichloranilin vom Smp. 50 bis 51° bzw. das s-Benzylacetyltrichloranilin vom Smp. 61°.

Verwendet man die entsprechenden Mengen der Alkylverbindungen des as.-Tetrachloranilins, so erhält man auch hier die Acetverbindungen dieser Basen.

Beispiel 2.

Technisch einfacher und glatter gestaltet sich die Acetylierung mittelst Essigsäureanhydrids.

100 Gewichtsteile s-Monoäthyltrichloranilin (flüssig Sp. 148 bis 153° bei 25 mm Druck), 35 Gewichtsteile Eisessig und 65 Gewichtsteile Essigsäureanhydrid werden am Rückflußkühler 6 bis 8 Stunden erhitzt, bzw. so lange, bis eine Probe die Vollendung der Reaktion (Abwesenheit von sekundärer Base) erkennen läßt. Man destilliert dann die Essigsäure ab und kristallisiert den Rückstand um.

In gleicher Weise werden die Acetyl-derivate des s-Monomethyltrichloranilins und des s-Monobenzyltrichloranilins sowie der Alkylverbindungen des as.-Tetrachloranilins und des Pentachloranilins erhalten.

Beispiel 3.

100 Gewichtsteile s-Monoäthyltrichloranilin werden mit 50 Gewichtsteilen Benzoylchlorid gemischt; es tritt starke Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stunde im Ölbad von 150°; beim Erkalten erstarrt die Masse zum Kristallkuchen. Das aus Alkohol umkristallisierte s-Äthylbenzoyltrichloranilid schmilzt bei 127 bis 128°.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Basen kann man durch Chlorieren der Chlorhydrate der Alkylverbindungen niederer chlorierter Aniline erhalten, und zwar:

1. die Alkylprodukte des s-Trichloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten des Anilins,

2. die Alkylprodukte des as.-Tetrachloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten solcher niederer chlorierter Aniline, welche ein Chloratom in Metastellung zur Aminogruppe enthalten,

3. die Alkylprodukte des Pentachloranilins aus den entsprechenden Alkylprodukten solcher niederer chlorierter Aniline, welche zwei Atome Chlor in Metastellung zur Aminogruppe enthalten.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltlichen Produkte sollen in erster Linie als Kampferersatzmittel bei der Fabrikation von zelluloidartigen Körpern Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylverbindungen der genannten Amine mit Säurechloriden oder Säureanhydriden behandelt.

No. 157859. (A. 10556.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide.

Vom 15. Dezember 1903.

Ausgelegt den 29. September 1904. — Erteilt den 12. Dezember 1904.

Die üblichen Methoden der Nitrierung haben bei den Arylsulfamiden bisher zu einem praktisch mit Erfolg ausführbaren Weg zur Darstellung von Nitroderivaten nicht geführt. Die Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessiglösung, wie sie Reverdin (Ber. d. D. chem. Ges. XXXV, S. 1440) bei dem p-Toluolsulfamid des o-Toluidins vorgenommen hat, ist für technische Zwecke zu kostspielig und liefert außerdem kein einheitliches Produkt, sondern isomere Mononitroderivate neben Dinitroverbindungen. Wird die Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt, so kann die Abspaltung des Arylsulfonestes und somit weitergehende Zersetzung nicht vermieden werden.

Es wurde nun gefunden, daß die Nitrierung sich glatt ausführen läßt durch Behandeln der Arylsulfamide mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme.

Die zu nitrierenden Körper werden in wäßriger Suspension mit der ein bis zwei Molekülen entsprechenden Menge Salpetersäure in der Wärme digeriert, wobei sie sich allmählich in das Mononitroderivat umwandeln. Isomere oder sonstige Nebenprodukte werden nahezu völlig vermieden und die Nitrogruppe tritt durchweg in die Parastellung zur Arylsulfamidogruppe. Aus den so erhaltenen Nitroarylsulfamiden werden durch Abspaltung des Arylsulfonestes mit konzentrierter Schwefelsäure die entsprechenden p-Nitroamine gewonnen. Durch Reduktion der p-Nitroarylsulfamide entstehen p-Aminoarylsulfamide, die zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden sollen.

Beispiel 1.

26,1 kg p-Tolylsulfo-o-toluidid-sulfamid werden fein gepulvert und mit 200 l Wasser und 42 kg Salpetersäure von 22,5° Bé. unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei zerfallen die ursprünglich weißen Kristalle nach und nach in kleine gelbliche Flocken der Nitroverbindung. Die Dauer der Operation ist abhängig von der gewählten Temperatur. Wird bei mittlerer Temperatur gearbeitet, so erfordert die Reaktion längere Zeit, während sie bei Siedetemperatur in etwa 6 bis 8 Stunden beendet ist. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann durch Absaugen bezw. Abpressen von den Mutterlaugen getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das bekannte p-Nitro-o-Toluidin-p-sulfamid vom Schmelzpunkt 173 bis 175°.

Beispiel 2.

263 kg o-Phenylsulfo-o-anisidid werden mit 2200 l Wasser und 150 kg konzentrierter Salpetersäure von 40 bis 41° Bé. übergossen und mehrere Stunden auf dem Dampfbade unter Rühren erwärmt. Die ursprünglich weißen Kristalle färben sich bald gelb und verwandeln sich unter vorhergehendem Schmelzen allmählich in die gelben Flöckchen des p-Nitroderivates. Die Umwandlung ist beendet, wenn eine Probe nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 181° zeigt. Aus Alkohol kristallisiert das Nitroderivat in gelben glänzenden Blättchen.

Beispiel 3.

27,3 kg p-Tolylsulfo-o-äthylanilid werden mit 150 l Wasser vermisch und nach Zusatz von 20,4 kg konzentrierter Salpetersäure von 40° Bé. auf dem Dampfbade unter Rühren etwa 8 Stunden erhitzt. Das Sulfamid schmilzt und färbt sich gelb; wenn die Färbung des Öles nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten, wobei das Öl erstarrt. Die aus Alkohol umgelöste Nitroverbindung kristallisiert in fast weißen Prismen und schmilzt bei 107°.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Nitrierung anderer Arylsulfarylide, wie z. B. derjenigen des Anilins, p-Xylidins, o-Chloranilins, α -Naphthylamins usw. In sämtlichen Fällen entstehen dabei die in Parastellung zur Amidogruppe nitrierten Derivate.

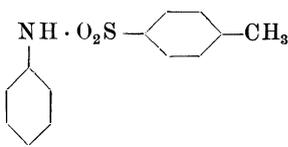
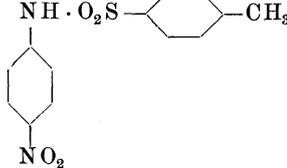
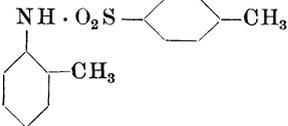
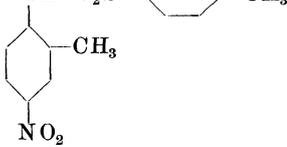
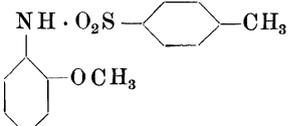
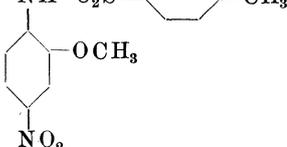
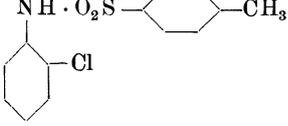
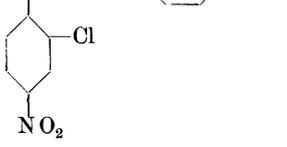
Die Toluol- und Benzolsulfamide der

primären und sekundären aromatischen Basen sind in Wasser nahezu unlöslich, dagegen leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. Diejenigen der primären Basen lösen sich leicht in Natronlauge unter Bildung von Natriumsalzen, welche aus Wasser kristallisierbar sind.

Die p-Nitroderivate sind ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich; in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol lösen sie sich jedoch schwerer als die nicht nitrierten Sulfamide.

Die Derivate der primären Basen lösen sich unter Bildung von Natriumsalzen mit tiefgelber Farbe in Natronlauge auf.

Die sonstigen Eigenschaften und Schmelzpunkte der als Ausgangsmaterial dienenden Sulfamide, sowie der aus ihnen entstehenden Nitroderivate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Sulfamid aus p-Toluol-sulfochlorid mit	Konstitution	Aussehen	Smp.	Nitroderivat		
				Konstitution	Aussehen	Smp.
Anilin		weiße Prismen	103°		gelbe Kristalle	191°
o-Toluidin		desgl.	108°		schwach gelbe Kristalle	172°
o-Anisidin		desgl.	127°		gelbe Prismen	175°
o-Chloranilin		desgl.	105°		desgl.	164°

Sulfamid aus p-Toluol- sulfochlorid mit	Konstitution	Aus- sehen	Smp.	Nitroderivat		
				Konstitution	Aus- sehen	Smp.
p-Xylidin		weiße Pris- men	119°		schwach gelb ge- färbte Kri- stalle	185°
o-Amido- p-kresol- äther		weiße Nadeln	112°		gelbe Pris- men	150°
Mono- äthyl- anilin		weiße Pris- men	87°		gelb- liche Pris- men	107°
α-Naphthyl- amin		weiße Pris- men	156°		gelbe Nädel- chen	185°
Sulfamid aus Benzolsulfo- chlorid mit	Konstitution	Aus- sehen	Smp.	Nitroderivat		
				Konstitution	Aus- sehen	Smp.
o-Anisidin		weiße Pris- men	89°		gelbe Blätt- chen	181°
o-Chlor- Anilin		desgl.	127°		gelbe Nadeln	161°

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide, darin bestehend, daß man die Arylsulfamide mit verdünnter wäßriger Salpetersäure in der Wärme behandelt.

A. P. 800913 vom 3. Oktober 1905. W. Herzberg (Aktienges. f. Anilin-Fab.). E. P. 6741 vom 19. März 1904. Fr. P. 339566 vom 2. April 1904.

No. 164130. (A. 11268.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Aryl- und Alkarylsulfamide.

Vom 27. August 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Die dem Patent 157859 zugrunde liegende Nitrierungsmethode liefert bei Arylsulfamiden mit freier Parastellung einheitlich und in fast theoretischer Ausbeute Paranitroderivate. Es wurde nun gefunden, daß die gleiche Methode bei Arylsulfamiden, in welchen die Parastellung nicht frei ist, ebenso einheitlich und quantitativ zu Orthonitroderivaten führt. Das Verfahren führt in gleicher Weise zum Ziel, sowohl beim Behandeln der Arylsulfamide in ungelöster Form mit verdünnter Salpetersäure allein, als auch bei Anwendung einer Lösung der zu nitrierenden Körper in Alkohol, Benzol, Aceton, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln.

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich in gleicher Weise wie das des Patentes 157859 von dem bisher bekannten ähnlichen Verfahren (vergl. Ber. XXXV, 1441) dadurch, daß hier mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme und mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels gearbeitet wird; das alte Verfahren dagegen verwendet rauchende Salpetersäure in der Kälte unter Zusatz von Eisessig. Das vorliegende Verfahren zeichnet sich ferner vor dem bekannten durch eine fast theoretische Ausbeute sowie dadurch aus, daß nur eine Nitrogruppe und diese stets in der Orthostellung zur Sulfamidogruppe eintritt.

Die entstandenen Orthonitroderivate können durch Abspaltung des Arylsulforestes mittelst konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte leicht in die entsprechenden o-Nitroamine übergeführt werden. Durch Reduktion der o-Nitroarylsulfamide werden Aminoderivate erhalten, die ebenso durch Abspaltung des Arylsulforestes in o-Diamine übergeführt werden können. Alle diese Produkte sollen als Ausgangsmaterialien für die Farbstofffabrikation Verwendung finden.

Beispiel 1.

281,5 kg p-Tolylsulfo-p-chloranilid werden mit einer Mischung von 1000 l Wasser und

422 kg Salpetersäure von 22,5° Bé. auf dem Dampfbade langsam angewärmt und drei Stunden lang unter gutem Rühren auf etwa 95° erhitzt. Das Sulfamid schmilzt anfänglich, wird zusehends gelber, um allmählich zu Bröckchen zu erstarren. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und ausgewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt das o-Nitro-p-Chlor-p-tolylsulfoanilid den Schmelzpunkt 110°.

Beispiel 2.

291 kg p-Tolylsulfo-p-phenetidid werden mit 800 kg Alkohol und 660 kg Salpetersäure von 22,5° Bé. am Rückflußkühler auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt. Schon während der Nitrierung scheiden sich gelbe Kristalle des o-Nitroderivates ab. Nach zehn Stunden ist die Reaktion beendet, und beim Erkalten scheidet sich der Nitrokörper in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 98° aus.

Beispiel 3.

24,7 kg Phenylsulfo-p-toluidid werden mit 60 kg Wasser und 42 kg verdünnter Salpetersäure (1,18 spez. Gewicht) übergossen und unter Rühren auf dem Dampfbade erwärmt. Das Sulfamid schmilzt und färbt sich tiefgelb. Nach etwa drei Stunden erstarrt das gelbe Öl beim Erkalten zu einer festen Kristallkruste, die abgesaugt, gepulvert und ausgewaschen wird.

Aus Alkohol kristallisiert das entstandene 3-Nitro-4-phenylsulfo-p-toluidid in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 89°.

Beispiel 4.

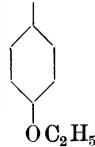
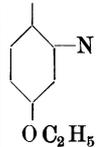
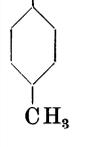
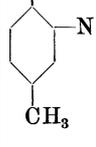
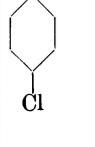
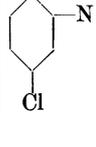
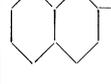
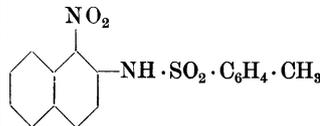
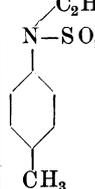
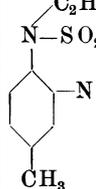
27,3 kg Phenylsulfo-2-naphthylamin werden am Rückflußkühler mit 140 kg Äthylalkohol und 47 kg verdünnter Salpetersäure (1,18 spez. Gewicht) gekocht. Schon nach etwa 1/2 Stunde beginnt das entstandene Nitroderivat sich in gelben Kristallen abzuscheiden. Nach fünf-

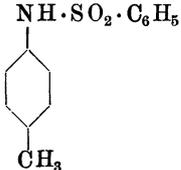
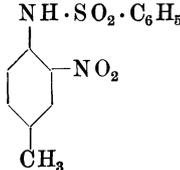
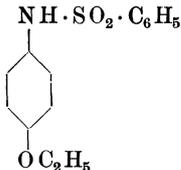
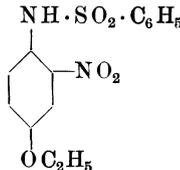
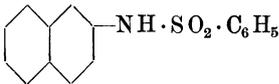
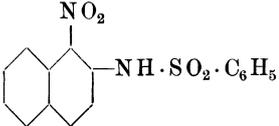
stündigem Sieden erstarrt beim Erkalten alles zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und getrocknet wird. Das 1-Nitro-2-phenylsulfonaphthylamin schmilzt bei 156°

In entsprechender Weise werden bei anderen aromatischen Arylsulfamiden ebenfalls die Orthonitroderivate erhalten, z. B. beim Äthyl-p-toluidin.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Aryl-

sulfamide werden durch Behandlung der p-substituierten primären oder sekundären aromatischen Basen mit Benzolsulfo- oder p-Toluolsulfochlorid unter Zusatz von Alkalkarbonat oder Ätzkali dargestellt. Die Eigenschaften einer Anzahl dieser Arylsulfamide sowie der daraus entstehenden o-Nitroderivate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

aus p-Toluol- sulfochlorid mit	Sulfamid			Nitroderivat		
	Konstitution	Aus- sehen	Smp.	Konstitution	Aus- sehen	Smp.
p-Phenetidin	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Nadeln	105°	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	gelbe Nadeln	94°
p-Toluidin	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Pris- men	118°	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Nädel- chen	98°
p-Chloranilin	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Pris- men	119°	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	gelbe Nädel- chen	110°
2-Naphthylamin	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Pris- men	133°	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	gelbe Nadeln	159°
Äthyl- p-toluidin	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	weiße Nadeln	71°	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ 	gelb- lich weiße Nädel- chen	127°

aus Benzolsulfchlorid mit	Sulfamid			Nitroderivat		
	Konstitution	Aussehen	Smp.	Konstitution	Aussehen	Smp.
p-Toluidin		weiße Nadeln	121°		gelbe Prismen	89°
p-Phenetidin		weiße filzige Kristallnadeln	136°		gelbe filzige Nadeln	72°
2-Naphthylamin		dicke weiße Prismen	100°		gelbe Prismen	156°

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Nitroderivaten p-substituierter aromatischer Arylsulfamide, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit verdünnter Salpeter-

säure mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels erwärmt.

E. P. 27497 vom 16. Dezember 1904.

No. 163516. (A. 10689.) Kl. 12 q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide.

Zusatz zum Patente 157859 vom 15. Dezember 1903.

Vom 3. Februar 1904.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Bei weiterer Ausbildung des im Patent 157859, Kl. 12 q beschriebenen Verfahrens wurde gefunden, daß die Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verdünnter wäßriger Salpetersäure auch in der Weise ausgeführt werden kann, daß man dem Nitriergemisch noch ein geeignetes Lösungsmittel für die zu nitrierende Substanz, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol usw., zufügt. Insofern die als Lösungsmittel zu verwendende Substanz mit Salpetersäure nicht mischbar ist, muß während des Nitrierungsprozesses für energische Durchmischung gesorgt werden.

Im Gegensatz zu diesem neuen Verfahren, welches durch die Ausführung der Reaktion in

der Wärme und die Anwendung stark verdünnter Salpetersäure gekennzeichnet ist, wurde die Nitrierung der Tolylsulfamide bisher in der Weise ausgeführt, daß das Ausgangsmaterial bei niedriger Temperatur und mit einer Mischung von Eisessig und sehr starker Salpetersäure (rauchender) nitriert wurde (vergl. Ber. XXXV, S. 1440 und Ber. XXXIII, S. 2498, sowie Annalen 228, S. 240). Bei diesem bekannten Verfahren wurde kein einheitliches Produkt, sondern eine Mischung von isomeren Mononitroverbindungen, neben weiter nitrierten Produkten erhalten, während nach dem vorliegenden Verfahren ganz einheitlich nur ein Mononitroderivat und in vorzüglicher Ausbeute entsteht. Die

als Ausgangsmaterial verwendeten Arylsulfamide, sowie die aus diesen entstehenden Nitroprodukte sind nach Herstellung und Eigenschaften bereits im Hauptpatent 157859 durch Angaben in den Beispielen sowie durch eine Tabelle charakterisiert.

Beispiel 1.

26,1 kg p-Tolylsulfo-o-tolidid werden in 32 kg Äthylalkohol gelöst; nach Zusatz von 40 kg Salpetersäure von 22,5° Bé. wird am Rückflußkühler 12 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das entstehende, in Alkohol schwer lösliche Nitroprodukt scheidet sich in fast weißen Kristallen aus; wenn die Umsetzung beendet ist, erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei. Durch Abfiltrieren entfernt man die Mutterlaugen und erhält so ein bei 175° schmelzendes p-Nitroderivat.

Beispiel 2.

24,7 kg p-Tolylsulfo-o-anilid werden in der gleichen Menge Benzol gelöst; die Lösung wird unter kräftigem Durchrühren zusammen mit 40 kg Salpetersäure von 22° Bé. etwa 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. In dem Maße des Fortschreitens der Umsetzung scheidet sich das entstandene Nitroprodukt, welches in

Benzol schwer löslich ist, in gelben Kristallen ab; durch Absaugen nach beendeter Nitrierung isoliert man den erhaltenen Nitrokörper, welcher bei 191° schmilzt.

Beispiel 3.

27,7 kg p-Tolylsulfo-o-anisidid werden in 90 kg Eisessig unter Erwärmen gelöst, mit 63 kg verdünnter Salpetersäure von 22,5° Bé. versetzt und etwa 5 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei reichliche Abscheidung gelber Kristalle eintritt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Kristallbrei, welcher abgesaugt, gewaschen und getrocknet wird. Die so erhaltene Nitroverbindung schmilzt bei 175°.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157859 geschützten Verfahrens zur Nitrierung aromatischer Arylsulfamide mit verdünnter wäßriger Salpetersäure in der Wärme, darin bestehend, daß man die Nitrierung unter Zusatz von Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Benzol und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ausführt.

E. P. 7074 vom 29. Mai 1905.

No. 166600. KL. 12q. AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden.

Vom 9. Dezember 1904.

Ausgelegt den 21. Juli 1905. — Erteilt den 6. November 1905.

Im Patent 157859 und dessen Zusatz 163516 wurde ein Verfahren zur Nitrierung aromatischer Arylsulfoamide beschrieben, welches gestattet, ihre p-substituierten Mononitroderivate durch Behandlung des Ausgangsmaterials mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme zu erzeugen.

Es hat sich nun gezeigt, daß auch aromatische m-Diamine in Form ihrer Sulfoverbindungen durch die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in der Weise nitriert werden können, daß eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer der beiden Arylsulfoamidogruppen eintritt; dabei ist es gleichgültig, ob beide p-Stellungen zu den Arylsulfoamidogruppen frei sind oder ob eine derselben besetzt ist. In jedem Falle tritt nur eine Nitrogruppe in den Kern ein. Isomere Mononitroverbindungen oder Dinitroderivate entstehen nicht oder nur in

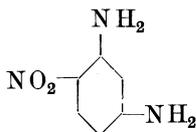
minimalen Mengen. Das Verfahren schließt sich eng an die bereits oben erwähnten Verfahren an und führt in gleicher Weise zum Ziele, wenn man in wäßriger Suspension oder in Gegenwart eines Lösungsmittels arbeitet.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Diarylsulfodiamide erhält man nach dem üblichen Verfahren, indem man auf 1 Mol. des betreffenden m-Diamins 2 Mol. Arylsulfochlorid und die entsprechende Menge Soda einwirken läßt.

Beispiel 1.

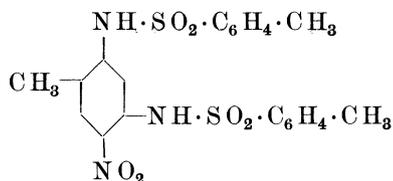
41,4 kg Di-p-Tolylsulfo-m-phenylendiamin werden in 120 kg Alkohol gelöst und nach Zusatz von 40 kg verdünnter Salpetersäure von 22° Bé. etwa 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Nitroderivat ab und wird durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen gewonnen. Es schmilzt

bei 169°. Durch Abspaltung der p-Tolylsulfo-Gruppe mittelst konzentrierter Schwefelsäure erhält man das Nitro-m-phenyldiamin folgender Konstitution.



Beispiel 2.

42,8 kg Di-p-Tolylsulfo-m-toluyldiamin werden mit 160 kg Wasser und 40 kg verdünnter Salpetersäure von 22° Bé. übergossen und die Mischung unter Rühren 10 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Das als leichtes Pulver an der Oberfläche schwimmende Ausgangsprodukt verwandelt sich allmählich in die Nitroverbindung und sinkt in tiefgelb gefärbten Körnchen zu Boden. Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt, das Reaktionsprodukt ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man es in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 210° C. Der Nitrokörper besitzt die Konstitution:



da das durch Abspaltung der Tolylsulfo-Gruppen entstehende Nitro-m-Toluyldiamin identisch ist mit dem 2·4-Diamino-5-Nitro-1-Toluol.

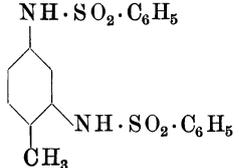
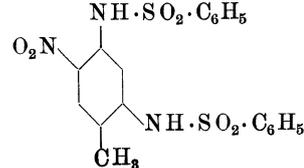
Beispiel 3.

40,0 kg Di-phenylsulfo-m-toluyldiamin werden mit 48 kg verdünnter Salpetersäure von 22° Bé. und 130 kg Wasser auf dem Dampfbad unter gutem Umrühren langsam erwärmt und bei 90° bis 95° etwa 10 Stunden digeriert. Es tritt allmählich Gelbfärbung ein; nach beendeter Umwandlung sinkt das Nitroprodukt als feiner gelber Schlamm zu Boden. Es wird abgesaugt und ausgewaschen. Aus Eisessig scheidet sich der Körper in schönen gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 185° ab. — Die Nitrodiarylsulfodiamine sind in Wasser schwer löslich, lösen sich leicht in Alkalien und in kohlensauen Alkalien auf.

Die Nitrodiarylsulfodiamine gehen durch Reduktion in die entsprechenden Aminoverbindungen und durch Abspaltung der Arylsulfo-Gruppe in die entsprechenden Nitrodiamine über. Die so entstehenden Amino- bzw. Nitroaminoverbindungen sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften und Schmelzpunkte einiger Diarylsulfodiamide, sowie der aus ihnen entstehenden Nitroderivate zusammengestellt.

aus p-Toluol- sulfochlorid und	Diarylsulfodiamide			Nitroderivate		
	Konstitution	Aus- sehen	Smp.	Konstitution	Aus- sehen	Smp.
mit m-Phenyl- diamin		weiße Kri- stalle	172°		braun- gelbe Kri- stalle	169°
mit m-Toluylen- diamin		weiße Nädel- chen	192°		gelbe Kri- stalle	210°
mit p-Chlor- m-phenylen- diamin		weiße Pris- men	215°		gelbe Pris- men	196°

aus Benzol- sulfochlorid und	D i a r y l s u l f o d i a m i d e			N i t r o d e r i v a t e		
	Konstitution	Aus- sehen	Smp.	Konstitution	Aus- sehen	Smp.
m-Toluylen- diamin	$\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  $\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	weiße Nädel- chen	191°	O_2N  $\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	gelbe Kri- stalle	185°

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfoamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man

diese Verbindungen mit verdünnter wäßriger Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels, in der Wärme behandelt.

No. 181116. (D. 13441.) Kl. 12q. FRIEDRICH DARMSTÄDTER IN DARMSTADT.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern.

Vom 15. März 1903.

Ausgelegt den 4. August 1904. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Bei der Darstellung von Hydrazokörpern durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden, in Alkali- oder Alkalisalzlösung suspendierten Nitro- oder Azoxykörper gemäß bekannten Verfahren (vergl. z. B. die Patentschriften 121899 und 121900, Kl. 12q) zeigt sich der Übelstand, daß sich die im Verlaufe des Reduktionsprozesses entstehenden Reduktionsprodukte ausscheiden bzw. auf den Kathoden und Diaphragmen festsetzen, und infolgedessen nur schwierig aus den Apparaten und nur auf Kosten von deren Lebensdauer zu entfernen sind. Außerdem zeigt sich infolge dieser Umhüllung bzw. teilweisen Isolierung der Kathoden und Diaphragmen öfter ein starkes Ansteigen der Spannung, was einen unnützen Stromverbrauch veranlaßt.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Darstellung von Hydrazokörpern auf elektrolytischem Wege in technisch glatter Weise ausführen läßt, wenn man den Elektrolyten geeignete, in Wasser unlösliche Lösungsmittel für die entstehenden Reduktionsprodukte, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol usw. zersetzt. Dadurch, daß dieselben die Reduktionsprodukte aufnehmen, verhindern sie schädliche Ausscheidungen auf Kathoden und Diaphragmen; und da sie, sobald das Rührwerk stillsteht, auf dem Elektrolyten obenauf schwimmen, können sie samt den Reduktionsprodukten leicht aus dem Kathodenraum entfernt werden, ohne daß es nötig wäre, den Elektrolyten selbst herauszunehmen sowie Kathoden und Diaphragmen

einer zeitraubenden und ihre Haltbarkeit schädigenden mechanischen Reinigung zu unterziehen.

Ein weiterer Vorteil derartiger Zusätze ist der, daß sie es ermöglichen, die neben den Hydrazokörpern vorhandenen Azoxyverbindungen in einfacher Weise von ersteren zu trennen und wieder dem Elektrolyten zuzuführen. Denn setzt man die zur Umlagerung der Hydrazoverbindung in das entsprechende Benzidinderivat nötige Menge Salzsäure direkt zur Benzol- (Toluol-, Xylol- usw.) Lösung hinzu, so entsteht eine wäßrige Lösung des salzsauren Benzidinkörpers, während der Azoxykörper in dem obenauf schwimmenden Lösungsmittel gelöst bleibt und mit ihm leicht abgetrennt bzw. dem Kathodenraum wieder zugeführt werden kann.

Der Kathodenraum eines elektrolytischen Bades wird mit 1000 cem 3 prozentiger Natronlauge nebst 100 g Nitrobenzol, gelöst in 300 g Benzol, beschickt, während man in den Anodenraum eine 5 prozentige Natronlauge einführt. Anoden und Kathoden können aus einem alkalilöslichen oder alkaliumlöslichen Metall bestehen, im letzteren Falle am besten aus Eisen oder Nickel. Unter starker Bewegung der Kathodenflüssigkeit führt man bei einer Stromdichte von 2 bis 4 Amp. pro Quadratdezimeter Kathodenfläche etwa 150 Amp. Stunden durch das Bad, wodurch etwa 80 bis 85 g Nitrobenzol zu Hydrazobenzol und etwa 15 bis 20 g zu Azoxybenzol reduziert werden. Beide Reduktionsprodukte lösen

sich im Benzol auf und können nach beendeter Reaktion leicht von der Oberfläche der Kathodenlauge abgezogen werden. Durch Zusatz der nötigen Menge Salzsäure zur Benzollösung wird das Hydrazobenzol in salzsaures Benzidin übergeführt, das in Wasser leicht löslich ist, während das Azoxybenzol im Kohlenwasserstoff gelöst bleibt und daher leicht von der wäßrigen Benzidinchlorhydratlösung abgetrennt werden kann. Nach Zusatz von frischem Nitrobenzol kehrt die azoxybenzolhaltige Benzollösung wieder in den Kathodenraum des Bades zurück.

In ähnlicher Weise wie bei der Darstellung von Hydrazobenzol bzw. Benzidin verfährt man auch bei der Herstellung anderer Hydrazokörper bzw. der entsprechenden Benzidin-derivate.

An Stelle von Benzol können auch andere indifferente Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol usw., und statt Natronlauge als Elektrolyten andere alkalische Laugen oder Alkalisalzlösungen, wie z. B. Kochsalzlösungen, event. unter Zusatz von alkalilöslichen Metalloxyden verwendet werden.

Ferner kann man, statt wie im Beispiel die Lösung der entstehenden Reduktionsprodukte direkt bei ihrer Entstehung zu bewirken, auch in der Weise verfahren, daß man das indifferente Lösungsmittel im Verlaufe oder erst nach Beendigung der Elektrolyse zusetzt und durch kurzes Verrühren mit der Kathodenlauge die Reduktionsprodukte extrahiert.

Ein Zusatz von nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln bei der Reduktion von Nitrokörpern zu Hydrazokörpern ist allerdings schon in dem Patent 138496, Kl. 12 beschrieben, demzufolge die Reduktion von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazokörpern auf rein chemischem Wege mittelst Eisen und Natronlauge bei Gegenwart derartiger Lösungsmittel erfolgen soll. Jedoch handelt es sich in diesem Falle um einen ganz anderen Zweck als den oben angegebenen. Wie aus der erwähnten Patentbeschreibung hervorgeht, ist der Hauptzweck des Lösungsmittels dort der, das

Reduktionsprodukt aus dem Gemisch von Eisenoxydschlamm und Natronlauge herauszulösen, da andernfalls bei der Umlagerung in den Benzidinkörper eine große Menge von Säure an Eisenoxyd und Natronlauge gebunden werden würde, was nicht nur mit Verlusten an Säure, sondern auch an Natron verknüpft wäre. Dieser Zweck kommt bei dem vorliegenden Verfahren gar nicht in Frage, da es hierbei keinerlei Schwierigkeit macht, das Reduktionsprodukt von der Natronlauge zu trennen. Schwierig ist hier nur, es vollständig aus dem Bade bzw. von den Kathoden und Diaphragmen, auf denen es sich angesetzt hat, zu entfernen, und das soll mit Hilfe des Lösungsmittels ermöglicht werden.

Dementsprechend ist auch die weitere Verarbeitung der Lösungen bei beiden Verfahren sehr verschieden. Bei dem Verfahren des Patents 138496 wird das Lösungsmittel durch Abdestillieren von dem Reduktionsprodukt getrennt. Bei dem vorliegenden Verfahren, bei dem stets zwei Reduktionsprodukte vorhanden sind, dient es dazu, diese beiden voneinander zu trennen, indem das eine durch seine Umwandlung zum Benzidinkörper darin unlöslich wird, während das andere gelöst bleibt und mit dem Lösungsmittel von neuem der Elektrolyse unterworfen wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Hydrazokörpern durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden, in Alkali- oder Alkalisalzlösungen suspendierten Nitro- bzw. Azoxykörper, dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten geeignete, in Wasser unlösliche Lösungsmittel für die Reduktionsprodukte zusetzt, um zu verhüten, daß die letzteren sich in festem Zustande an den Kathoden und Diaphragmen ansetzen oder haften bleiben, und um ihre Entfernung aus dem Kathodenraum zu erleichtern.

No. 172654. (F. 17998.) Kl. 12o.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion.

Vom 15. September 1903.

Ausgelegt den 23. Januar 1905. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Es ist bekannt, daß die höheren Oxydationsstufen des Vanadins vorzügliche Oxydationsmittel sind (Dammer, III, 702). Man hat von dieser Eigenschaft bislang nur geringe

Friedlaender. VIII.

technische Anwendung gemacht, wie z. B. zur Fuchsin-darstellung nach Schmid und Baldenspenger (Moniteur scientifique 1879) in der Farbdruckerei und der Anilinschwarzdarstellung.

In allen Fällen dient das Vanadin als Katalysator zur Sauerstoffübertragung.

Auch über die außerordentlich leichte Oxydierbarkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins sind Beobachtungen gemacht, doch hat eine Ausnutzung dieser Eigenschaft bisher nicht stattgefunden.

Die Erklärung für die beschränkte Anwendung eines so ausgezeichneten Oxydations- bzw. Reduktionsmittels ergibt sich sowohl durch den verhältnismäßig hohen Preis der Vanadinsalze als auch durch die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der Regeneration bei reinchemischer Verwendung. Unter diesen Umständen wäre die Verwertung einer Substanz, die in ihrer Vielseitigkeit kaum ein Beispiel hat, unmöglich gewesen. Dieses Hindernis ist durch das vorliegende neue Verfahren beseitigt.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die Vanadinsalze im elektrolytischen Bade vorzügliche Depolarisatoren sind, an der Anode sowohl als auch an der Kathode. Und da außerdem die Geschwindigkeit der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffübertragung auf Akzeptoren eine außerordentlich große ist (Indigo wird augenblicklich reduziert und 1 Teil Vanadinsalz oxydiert 10000 Teile Anilin zu Anilinschwarz bei Gegenwart von Oxydationsmitteln), so gebraucht man zur Ausführung von Reduktionen oder Oxydationen durch Elektrolyse nur sehr geringe Mengen der Vanadinsalze. Durch diese nicht voraussehbare, günstige Kombination der bisher nicht ausgenutzten Vorteile des Vanadins als Oxydations- bzw. Reduktionsmittel und der Verwertung des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs wird ein vorzügliches Verfahren für Oxydation und Reduktion anorganischer wie organischer Körper im elektrolytischen Bade ermöglicht.

Von einer Verwendung des Vanadins für elektrochemische Zwecke ist bisher nichts bekannt. In einer Arbeit über die elektrometallurgische Gewinnung von Vanadin aus wäßriger Lösung behauptet Sherard Cowper-Coles (Chem. News 79, 147), daß es ihm gelungen sei, in einem einzigen eng begrenzten Falle Vanadin metallisch an der Kathode abzuschcheiden. Soweit sich die Angaben nachprüfen lassen, dürfte es sich aber kaum um eine Gewinnung metallischen Vanadins handeln. Auch ist bei dem vorliegenden Verfahren eine derartige Möglichkeit weder beabsichtigt, noch hat jemals eine metallische Abscheidung von Vanadin dabei stattgefunden.

Zu erwähnen ist noch, daß man keiner besonderen (organischen) Lösungsmittel bedarf. Dem aus der Patentschrift 117129 bekannten Verfahren gegenüber hat man den Vorteil, ohne Diaphragma arbeiten zu können.

Anderen Aktivierungszusätzen (wie z. B. Cer, Chrom- und Mangansalzen) gegenüber ist

im vorliegenden Verfahren die größere Mannigfaltigkeit der Oxydationsstufen des Vanadins von Vorzug. Jeder der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins kommt ein bestimmtes Reduktions- bzw. Oxydationspotential zu, d. h. die verschiedenen, im elektrolytischen Bade erzeugten Oxyde des Vanadins haben auf anorganische wie organische Körper, die man in die Lösung hineinbringt, eine verschieden starke Reduktions- bzw. Oxydationswirkung.

So ist aus dem nachfolgenden Beispiel 3 ersichtlich, daß durch V_2O_3 Azobenzol zu Benzidin reduziert wird; ohne Einwirkung jedoch ist dieses Oxyd auf Indigo, zu dessen Reduktion das höhere Potential des V_2O_2 erforderlich ist. Die höheren Vanadinoxide (V_2O_4 und V_2O_5) lassen sich für Oxydationszwecke verwerten, doch gibt die Reduktion der Schwefelsäure zu SO_2 durch V_2O_4 in heißer konzentrierter schwefelsaurer Lösung auch ein Beispiel für die Reduktionswirkung dieses Oxyds (Z. f. anorgan. Chemie 35, 156). Für die vorzügliche Oxydationswirkung der höchsten bekannten Vanadinoxidstufe (V_2O_5) gibt Beispiel 1 außer vielen anderen einen Beweis. Eine Verwendung hat diese Eigenschaft bereits durch das D. R. P. 128616 im Schwefelsäureanhydridverfahren nach de Haen gefunden.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens.

1. Oxydation von Anthracen.

Ein als Anode dienendes Bleigefäß wird mit 20 prozentiger Schwefelsäure beschickt, in welcher Vanadinsäure zu einem Gehalt von 2 pCt, bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure, gelöst ist. Als Kathode ist eine Bleiplatte gewählt. Der Elektrolyt wird auf 80° erwärmt und unter kräftigem Rühren Anthracen als feinstes Pulver eingetragen, so daß 4 kg davon in 100 l obiger Lösung gut verteilt sind. Bei einer Stromdichte von 300 Ampere auf 1 qm ist die Spannung 1,8 Volt. Schon nach kurzer Zeit läßt sich Anthrachinon nachweisen, und die Ausbeute ist der Verteilung des Anthracens entsprechend gut.

Nach Beendigung des Prozesses ist nur nötig, das Anthrachinon abzufiltrieren, und der Elektrolyt ist ohne weiteres wieder zu verwerten.

2. Oxydation von Anilin zu Chinon (Hydrochinon).

In der Patentschrift 117129 ist bereits ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chinon aus Anilin beschrieben, doch bezieht sich dieses auf den besonderen Fall der Verwendung eines Diaphragmas. Abgesehen von dem Vorteil, ohne ein solches arbeiten zu können, wird bei dem vorliegenden Verfahren

durch die Gegenwart des Vanadinoxids im Elektrolyten die Reduktion des gebildeten Chinons zu Hydrochinon günstig beeinflusst.

Die Ausführung des Prozesses geschah in demselben Apparat wie im Beispiel 1. Als Elektrolyt diente 10 prozentige Schwefelsäure mit Zusatz von 3 pCt Vanadinsäure (bezogen auf wasserfreie Schwefelsäure). Die Temperatur wird zweckmäßig zwischen 5 und 10° gehalten. Die Spannung ist bei einer Stromdichte von 400 Ampere pro qm 3,4 Volt. Von Vorurteil für die Ausbeute erwies sich, das Anilin nach und nach einzutragen. Die Ausnutzung des anodischen Sauerstoffs zur Oxydation ist durch Vermittelung der Vanadinoxide quantitativ. Nachdem alles Chinon in Hydrochinon übergeführt ist, wird dieses in bekannter Weise isoliert.

In gleich einfacher Weise wie Oxydationen lassen sich auch bei Gegenwart von Vanadinsalzen Reduktionen organischer Körper ausführen.

3. Reduktion von Azobenzol.

Ein verbleites Gefäß, das als Kathode verwendet wird, beschickt man mit 20 prozentiger Schwefelsäure, in welcher auf 100 Teile wasserfreier Schwefelsäure 2 Teile Vanadintrioxyd gelöst sind. Als Anode sei z. B. Platin benutzt. In 100 l des auf 60° erwärmten Elektrolyten werden 2 kg Azobenzol geschmolzen eingetragen. Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 100 bis 150 Ampere pro qm und 1,8 Volt Spannung und filtriert nach Beendigung des Prozesses das Benzidinsulfat ab.

4. Reduktion von Azoxybenzol.

Im Kathodenraum eines durch Diaphragma geteilten Gefäßes befinden sich 100 l 15 pro-

zentige Salzsäure und darin gelöst 400 g Vanadinsäure. Als Kathode dient Kohle. Der Anodenraum enthält gesättigte Kochsalzlösung; als Anode dient ebenfalls Kohle.

In den auf 80° erwärmten Elektrolyten des Kathodenraums werden 10 kg Azoxybenzol eingetragen und mittelst Rührwerks suspendiert gehalten. Bei einer Stromdichte von 300 bis 500 Ampere pro qm wird der Wasserstoff vollständig zur Reduktion ausgenutzt.

Nachdem man die für die Reduktion zu Hydrazobenzol erforderliche Strommenge durch den Elektrolyten geschickt hat, wird der Prozeß unterbrochen und die Lösung nach dem Abkühlen vom ausgeschiedenen Benzidinchlorid abfiltriert. Da durch die 15 prozentige Salzsäure die Löslichkeit des Benzidinchlorids auf minimale Mengen zurückgedrängt ist, so läßt man diese zweckmäßig gelöst, da man den Elektrolyten ja zu einem neuen Prozeß verwenden kann.

Die Anordnung der Elektroden trifft man in der üblichen Weise. Zweckmäßig wählt man daher, wie das in der Natur des beabsichtigten Vorganges liegt, bei Ausführung des Verfahrens ohne Diaphragma die Arbeitselektrode groß im Verhältnis zur anderspoligen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Oxydation oder Reduktion, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Ausgangsmaterialien bei Anwesenheit von Vanadinverbindungen im sauren Bade der elektrolytischen Behandlung unterwirft.

Fr. P. 345701 vom 12. September 1903.

No. 168273. (F. 17529.) Kl. 12 o.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung.

Vom 30. April 1903.

Ertoschen Juli 1906.

Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Titanverbindungen stellen bekanntlich außerordentlich energische Reduktionsmittel für organische Körper dar. So werden durch Titanochlorid Nitrokörper zu Aminen, ungesättigte Säuren zu den entsprechenden gesättigten usw. reduziert (vergl. Knecht, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 166 bis 169). Der Verwendung jener Verbindungen in der Technik steht bis jetzt jedoch deren hoher Preis entgegen.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches die technische Ausnutzung der Titanverbindungen für Reduktionszwecke gestattet, indem man diese Reduktion im elektrolytischen Bade vornimmt. Man braucht dabei nur sehr geringe Mengen der betreffenden Titanverbindung, so daß diese eigentlich nur als Wasserstoffüberträger für den elektrolytischen Wasserstoff dient.

Überraschenderweise läßt sich die Reduktion in vielen Fällen selbst ohne Anwendung eines Diaphragmas durchführen. Diese bis jetzt ohne Beispiel dastehende Tatsache beruht auf folgender Beobachtung:

Elektrolysiert man eine Titanlösung, z. B. eine schwefelsaure Lösung von Titanisulfat unter Verwendung einer Bleikathode und einer Platinanode ohne Diaphragma, so wird zunächst an der Kathode der gesamte Wasserstoff zur Reduktion des Titansalzes verwendet, während an der Anode die entsprechende Menge Sauerstoff entweicht. Die Stromausbeute ist anfänglich quantitativ, nimmt aber in dem Maße ab, wie das Verhältnis des sich bildenden Titansalzes zum noch vorhandenen Titanisalz zunimmt. Schließlich tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem weitere Reduktion nicht mehr erfolgt. In diesem Zustand ist die Zusammensetzung der Lösung verschieden, je nach der Konzentration der ursprünglichen Titanlösung und dem Verhältnis der kathodischen zur anodischen Stromdichte.

Bringt man aber in das Elektrolysiergefäß gleichzeitig eine organische Substanz, z. B. Azobenzol, in ganz feiner Verteilung, so wird das an der Kathode gebildete Titanosulfat sofort oxydiert, indem sich das Azobenzol in Benzidin verwandelt, welches als Sulfat ausfällt. Die organische Substanz dient so gewissermaßen als Akzeptor für den elektrolytischen Wasserstoff. Da durch diesen Umstand ferner die Menge der Titanverbindung zur noch vorhandenen Titanverbindung immer sehr klein bleibt, so ist auch die Stromausbeute sehr günstig.

Das vorliegende Verfahren bedarf außerdem in den meisten Fällen keiner besonderen Lösungsmittel für die organische Substanz (Beispiel 2 und 3) und bietet so gegenüber den bekannten elektrolytischen Reduktionsverfahren in saurer Lösung wesentliche Vorteile.

In ähnlicher Weise, wie bei dem vorliegenden Verfahren Titansalz, wurden bereits früher (Patentschrift 116942) Zinnsalze bei der Reduktion organischer Substanzen verwendet. Doch erfolgt in diesem Falle die Reduktion der organischen Substanz durch den „Übertritt positiv geladener Zinnionen“ in die Lösung, während gleichzeitig Zinnionen abgeschieden werden. Die Reduktion erfolgt mit anderen Worten ausschließlich durch metallisches Zinn an der Kathode, während im vorliegenden Fall der Elektrolyt Träger der Reduktion, also die Mechanik des Vorganges eine ganz verschiedene ist.

In der Patentschrift 117007 ist ferner die Verwendung von Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- und Quecksilbersalzen bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern beschrieben. Davon verhalten sich Kupfer-, Blei- und wahrscheinlich auch Quecksilbersalze wie das Zinn-

salz, indem die an der Kathode abgeschiedenen Metalle die Reduktion des Nitrokörpers übernehmen. Hier gilt also das gleiche, was hinsichtlich des Zinnsalzes gesagt ist.

Nur bei Verwendung von Eisensalzen findet nach den Angaben der Patentschrift die Reduktion der organischen Substanz durch den Übergang von Fe^{II} des Ferrochlorids zum Fe^{III} des Ferrichlorids und entsprechende Regeneration dieser Ionen durch den Strom statt. Ist demnach der Mechanismus bei Verwendung von Eisensalzen derselbe wie im vorliegenden Verfahren, so ist doch der technische Effekt wesentlich verschieden. Die Anwendung von Eisensalzen versagt bei schwerer reduzierbaren Körpern, wie Azoverbindungen usw., vollständig, während bei Gegenwart von Titanverbindungen die Reduktion im elektrolytischen Bade glatt durchgeführt werden kann; auch kann man, wie bereits erwähnt, bei Anwendung von Titansalzen meist ohne Diaphragma arbeiten, während bei Anwendung von Eisen- oder Chromsalzen ein Diaphragma erforderlich ist, um die Oxydation der Reduktionsprodukte zu verhindern.

Die Wirkungsweise der Titansalze im elektrolytischen Bade ist also ganz eigenartig. Sie kann hinsichtlich des erzielten Effektes nur mit der Wirkungsweise von Zinnsalzen verglichen werden, bei welcher dann aber der Mechanismus der Reduktion wiederum ein ganz verschiedener ist.

Beispiele.

1. In einem ausgebleiten Gefäß, das als Kathode dient, befindet sich 30 prozentige Schwefelsäure, welche etwa 10 pCt Titanisulfat gelöst enthält. Als Anode kann jeder indifferente Leiter erster Klasse Verwendung finden. Man schließt nun den Strom und läßt zweckmäßig unter Rühren und bei mäßiger Wärme eine konzentrierte Auflösung von o-nitro-p-kresol-o-sulfosaurem Natrium (vergleiche Patentschrift 134163) zufließen. Die Zufuhr dieser Lösung wird so geregelt, daß immer eine Spur Titanverbindung im Elektrolyten vorhanden ist. Ein Teil der gebildeten Aminverbindung fällt direkt aus. Den Rest gewinnt man durch Konzentrieren des Elektrolyten. Man filtriert ab und kann den Elektrolyten zu einer neuen Operation verwenden.

2. Als Elektrolysiergefäß dient eine ähnliche Vorrichtung wie oben. Als Elektroden verwendet man beispielsweise Blei, als Elektrolyt eine schwefelsaure Lösung des Natriumtitansulfates. Man trägt nun unter kräftigem Rühren in die bis nahe zum Schmelzpunkt des Azobenzols (68°C) erwärmte Flüssigkeit fein zerriebenes Azobenzol ein und elektrolysiert mit einer Stromdichte von etwa 3 bis 4 Ampere pro qdm, wobei die Spannung 3 bis 4 Volt

beträgt. Als bald beginnt die Ausscheidung von Benzidinsulfat. Nach Beendigung des Prozesses filtriert man das Benzidinsulfat ab und führt es in bekannter Weise in die freie Base über.

In dem vorigen Beispiel läßt sich das Azobenzol durch Azooxybenzol ersetzen, welches ebenfalls in Benzidin übergeführt wird.

Selbstverständlich läßt sich der Prozeß auch bei Verwendung eines Diaphragmas durchführen. Das ist namentlich dann angebracht, wenn die gleichzeitige Gewinnung von Chlor erwünscht ist.

3. Die bisher noch nicht bekannte elektrolytische Reduktion von Chinon zu Hydrochinon wird z. B. in folgender Weise durchgeführt:

Man verwendet wegen der Empfindlichkeit des Hydrochinons gegen Oxydation zweckmäßig eine in Anoden- und Kathodenraum geteilte Zelle. Der Anodenraum enthält z. B. Kochsalzlösung und als Anode Kohle. In die Kathodenflüssigkeit, die aus einer 4 prozentigen Salzsäure mit 1 pCt Titanchlorid besteht, wird Chinon eingetragen. Als Kathode kann ein beliebiges Metall, z. B. Platin, verwendet werden. Die Reduktion im Elektrolyten führt hier sichtbar stufenweise über das Chinhydrin zum Hydrochinon.

Sobald an der Kathode eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung auftritt, ist der Vorgang beendet und das mit sehr guter Ausbeute erhaltene Reduktionsprodukt wird in üblicher Weise isoliert. Der Elektrolyt kann ohne weiteres zu einer neuen Operation gebraucht werden.

4. Reduktion von Nitrosodimethylanilin zu Aminodimethylanilin.

Der Kathodenraum einer Elektrolysezelle ist mit 11 prozentiger Schwefelsäure, die eine 2 prozentige Titansulfatlösung enthält, gefüllt. In diese werden 100 g Nitrosodimethylanilin eingetragen und unter Verwendung eines beliebigen Metalles, z. B. Nickel, als Kathode reduziert. Als Anode kann ein beliebiger Leiter erster Klasse, als anodischer Elektrolyt z. B. Schwefelsäure benutzt werden. Bei einer Stromstärke von 18 bis 22 Ampere pro 1 qdm geht die Reduktion zunächst mit quantitativer Stromausnutzung vor sich, und erst gegen Ende des Prozesses tritt eine Wasserstoffentwicklung ein. Nach Beendigung fällt man mit Natronlauge

und isoliert in bekannter Weise die Base. Die Ausbeute ist vorzüglich.

5. Reduktion von Tetramethyldiaminobenzophenon zu dem entsprechenden Hydrol.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Tetramethyldiaminobenzophenons in schwefelsaurer Lösung erhielten Fr. Escherich und M. Moest (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 849) unter Verwendung von Nickelelektroden etwa gleiche Teile Pinakon und Hydrol. Arbeitet man in der entsprechenden Weise unter Zusatz von Titansalz, z. B. 2 pCt Titansulfat, zum Elektrolyten, so entsteht nach dem vorliegenden Verfahren fast ausschließlich Hydrol, während Pinakon nur in geringen Mengen entsteht. Es geht hieraus hervor, daß durch die Übertragung der elektrolytischen Reduktionswirkung auf den organischen Körper vermittelst des Titansalzes ein anderer Effekt erzielt wird.

Die Ausführung des Prozesses geschieht im übrigen in der bei den früheren Beispielen bereits angegebenen Weise.

Das vorliegende Verfahren läßt sich auch in der bei den zuvor angeführten Beispielen beschriebenen Weise auf die Reduktion komplizierter Azokörper (z. B. Aminoazobenzol) der Oxime und Aldehyde anwenden. Bemerkenswert sei, daß bei der Reduktion des Benzaldehyds in saurer Lösung unter Verwendung von Titansalz als Reduktionsüberträger keine Verschmierung oder Verharzung stattfindet, wie solches H. Kauffmann (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 1895, 366) konstatiert.

Da die Reduktionswirkung der Titansalze eine reine Ionenwirkung ist, so arbeitet man nach dem vorliegenden Verfahren vorteilhaft in verdünnter saurer Lösung, sofern nicht für andere Zwecke, z. B. für die Umlagerung von Zwischenprodukten (Hydrazobenzol in Benzidin), eine konzentriertere Säure erforderlich ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Gegenwart von Titanverbindungen ausführt.

Fr. P. 338934 vom 20. Juli 1903.

No. 172569. (B. 40600.) Kl. 12 q. DR. MAX BODENSTEIN IN LEIPZIG.

Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten.

Vom 30. Juli 1905.

Ausgelegt den 22. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Die Reduktion von Azobenzol mittelst schwefliger Säure soll nach Zinin (Liebig's Annalen 85 [1853], 328), in alkoholischer Lösung leicht stattfinden, wobei sofort Benzidinsulfat gebildet wird. Auch in Lösung von Eisessig ist sie beobachtet worden (Tichwinsky, Chem. Zentralblatt 1903, II, 1270).

Es wurde nun gefunden, daß man die für technische Zwecke ungünstigen organischen Lösungsmittel vermeiden kann und in wäßriger Suspension eine glatte Reduktion des Azobenzols und anderer Azokörper zu den entsprechenden Benzidinverbindungen mit schwefliger Säure durchführbar ist, wenn man die Umsetzung in ziemlich starker wäßriger Salzsäure vornimmt und die Wirkung der schwefligen Säure durch Zusatz von etwas Jod — in Form von freiem Jod, von Jodwasserstoff, Jodkalium oder dergl. — unterstützt.

Es ist zwar die Reduktion von Azobenzol durch wäßrige Jodwasserstoffsäure bereits bekannt (Werigo, Liebig's Annalen 165 [1873], 202); doch war angesichts des hohen Preises des Jodwasserstoffes eine praktische Verwertung dieses Verfahrens ausgeschlossen; erst durch die Beobachtung, daß sehr kleine Mengen Jodwasserstoff bei dauernder Regeneration durch schweflige Säure genügen, um beliebig große Quantitäten Azobenzol zu reduzieren, sowie durch die weitere Beobachtung, daß dies ohne irgend erheblichen Jodverlust möglich ist, ist die Anwendung von Jodwasserstoff bei der vorerwähnten Reduktion praktisch ermöglicht worden.

Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht und verhältnismäßig rasch vor sich; nicht minder wichtig für die wirtschaftliche Bedeutung des neuen Verfahrens ist der weitere Vorteil, der darin liegt, daß das teure Zink durch die sehr billige schweflige Säure ersetzt und der bisher gebräuchliche Alkohol als Lösungsmittel vermieden wird.

Ein erheblicher Verlust an Jod findet bei dem vorliegenden Verfahren nicht statt, da kein Jod durch Eintritt in die organischen Stoffe verloren geht und die Reaktionsflüssigkeit nach Abtrennung des ausgeschiedenen Benzidinsulfats usw. sofort für eine neue Operation benutzt werden kann, nachdem sie aus einer Vorratslösung wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht worden ist. Die geringe Jodmenge, welche in Lösung dem abgetrennten Benzidinsulfat anhängt, kann aber auch leicht wiedergewonnen werden durch Auswaschen des ab-

geschiedenen Benzidins mit etwas Sulfatlösung und Überführung der geringen, in der Lauge enthaltenen Jodmengen zuerst in unlösliches Kupferjodür und alsdann wieder in Jod.

Ein erheblicher Vorteil des neuen Verfahrens ist schließlich darin zu erblicken, daß die Ausbeute an Benzidin gegenüber der an Diphenylin erheblich günstiger ist, als wenn fertiges Hydrazobenzol wie bei den früher üblichen Verfahren in starke Salzsäure zur Umlagerung eingetragen wird.

Beispiel 1.

45 Teile fein gemalenes Azobenzol werden in 250 Volumenteilen einer Salzsäure von etwa 1,18 spez. Gew. suspendiert und dem Gemenge 5 Teile Jodkali zugesetzt. Alsdann leitet man durch diese Mischung schweflige Säure, indem man durch eine geeignete Vorrichtung dafür Sorge trägt, daß das sich ausscheidende Benzidinsulfat kein unangegriffenes Azobenzol umhüllt und hierdurch der weiteren Reduktion entzieht; nach etwa sechs- bis zehnstündigem Durchleiten von schwefliger Säure, die im Anfang sehr rasch verbraucht wird, ist die Reduktion beendet. Man saugt dann von dem ausgeschiedenen Benzidinsulfat gut ab und verwendet die Lauge zu einer weiteren Operation, nachdem sie mit einer Vorratslösung von Salzsäure und Jodkali in den oben angegebenen Verhältnissen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht worden ist. Das ausgeschiedene Benzidinsulfat wird, um es von der anhaftenden, noch geringe Jodmengen enthaltenden Mutterlauge zu befreien, mit Wasser angeschlemmt und die Masse wird unter Zusatz von etwas Natriumsulfat auf etwa 60° angewärmt; man filtriert alsdann ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Die Mutterlauge enthält Diphenylin sowie geringe Mengen Jod. Um letzteres wiederzugewinnen, setzt man Kupfervitriol zu und leitet etwas schweflige Säure ein, wobei sich das Jod als Jodkupfer vollständig abscheidet, das in üblicher Weise wieder auf Jod verarbeitet werden kann.

An Stelle der Salzsäure in vorstehendem Beispiel können Gemische von Salzsäure mit passend verdünnter Schwefelsäure, auch diese letztere allein, verwendet werden; doch hat sich Salzsäure allenfalls mit kleinen Zusätzen von Schwefelsäure am günstigsten erwiesen.

In analoger Weise wie Azobenzol lassen sich seine Homologen und Derivate zu den entsprechenden Benzidinderivaten reduzieren.

Beispiel 2.

51 g o-Azotoluol werden genau so behandelt, wie vorher für Azobenzol beschrieben wurde. Die Reduktion verläuft aber merklich langsamer, so daß es angebracht ist, eine etwas höhere Temperatur zu wählen. 40 bis 50° erwiesen sich ausreichend, um eine ähnliche Geschwindigkeit wie beim Azobenzol zu erzielen, ohne daß die Ausbeute an o-Tolidin — gegenüber der an Ditolylin — durch diese Temperatursteigerung erheblich verschlechtert würde.

Beispiel 3.

Die Reduktion von m-Azotoluol unter den im Beispiel 2 angegebenen Bedingungen verläuft in analoger Weise. Die Reaktionsgeschwindigkeit steht etwa in der Mitte zwischen derjenigen des Azobenzols und der des o-Azotoluols.

Beispiel 4.

o-Dianisidin.

59 g o-Azoanisol werden, wie oben angegeben, mit Jod und schwefliger Säure behandelt. Die Reduktion erfolgt äußerst schnell, offenbar wegen der sehr erheblichen Löslichkeit des o-Azoanisols in der starken Salzsäure. Wegen der größeren Löslichkeit des schwefelsauren o-Dianisidins wird das aus der Reduktionsflüssigkeit abgeschiedene Dianisidinsulfat

nach Suspension in warmem Wasser zweckmäßig durch Alkalichromat oder Bichromat in das fast unlösliche Chromat umgewandelt. Einen Verlust an o-Dianisidin bewirkt die stärkere Löslichkeit des Sulfats natürlich nicht, weil ja die von ihm abgesaugte Mutterlauge die Reaktionsflüssigkeit selbst ist, die immer wieder verwendet wird.

Beispiel 5.

Benzidin-2·2'-disulfosäure.

Eine gesättigte Lösung des Kaliumsalzes der m-Azobenzoldisulfosäure — oder eine entsprechend konzentrierte Lösung eines anderen Salzes oder der Säure selbst — in der beim Azobenzol (vergl. Beispiel 1) benutzten Reaktionsflüssigkeit beginnt sogleich nach ihrer Herstellung sich durch freigewordenes Jod zu bräunen. Wird nun dies wie oben durch Einleiten von schwefliger Säure wieder zu Jodwasserstoff reduziert, so scheidet sich allmählich die aus der m-Azobenzoldisulfosäure gebildete Benzidin-2·2'-disulfosäure in kleinen, fast völlig unlöslichen Kristallen ab, und nach etwa 6 Stunden ist bei Zimmertemperatur die Reduktion mit vorzüglicher Ausbeute beendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reduktion von Azobenzol, dessen Homologen und Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Azokörper in wäßriger Salz- oder Schwefelsäure suspendiert, nach Zusatz von wenig Jod, Jodwasserstoff, Jodkalium oder dergl. mit schwefliger Säure behandelt.

No. 172106. (A. 12077.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure.

Vom 25. Mai 1905.

Ausgelegt den 12. Februar 1906. — Erteilt den 30. April 1906.

Es ist bekannt, daß die Darstellung von Disulfosäuren aus p-Diaminen vom Typus des Benzidins keine einheitlich und glatt verlaufende Reaktion ist. So wird z. B. das Benzidin selbst beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder mit einem Überschuß von monohydratischer Schwefelsäure in ein Gemenge von Disulfosäure, Monosulfosäuren, Sulfon und Sulfonsulfosäuren übergeführt; vergl. Ber. XIV (1881), S. 300; Ber. XXII (1889), S. 2459 und ff. sowie Patentschriften 27954, 33088, 38664 und 44779 der Kl. 22. Andererseits

wird das Tolidin durch monohydratische Schwefelsäure bzw. rauchende Schwefelsäure in ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure bzw. in ein Gemisch von Sulfon und Sulfonmono- und -disulfosäure verwandelt; vergl. Ber. XXII (1889), S. 2473 sowie die Patentschriften 44779 und 44784 der Kl. 22. Disulfosäuren des Dianisidins dagegen, welche durch Sulfurieren von Dianisidin erhalten werden, sind in der Literatur überhaupt noch nicht beschrieben.

Versuche haben nun zu der nach vorstehendem unerwarteten Beobachtung geführt,

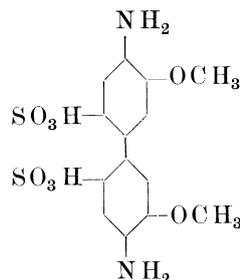
daß Di-o-anisidin durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure glatt in eine Disulfosäure übergeführt werden kann, wenn die Sulfurierung unter Vermeidung zu starker Temperaturerhöhung vorgenommen wird.

Beispiel.

25 Teile Di-o-anisidinbase (97,3 prozentig) werden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 100 Teile 10 prozentiges Oleum eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über $+4^{\circ}$ steigen läßt. Nach erfolgter Lösung des Di-o-anisidins in der Säure läßt man die Temperatur nach und nach auf etwa 20 bis 25° steigen und gießt nach beendigter Sulfurierung alsdann das Reaktionsgemisch auf etwa die fünffache Menge Eis. Durch Übersättigen mit Kalk stellt man zunächst das Kalksalz und aus diesem durch Umsetzen mit Soda das Natriumsalz dar, welches sich aus der eingeeengten Lösung in Form silberglänzender, kristallwasserhaltiger Blättchen nahezu völlig ausscheidet. Dieses schwer lösliche neutrale Natriumsalz löst sich in heißem Wasser im Verhältnis von 1:10, während die freie Disulfosäure sehr leicht löslich ist und aus den Lösungen des Natriumsalzes nur durch großen Überschuß an Mineralsäure oder aber durch Zusatz von Kochsalz zu der angesetzten Lösung

als weißer kristallinischer Niederschlag ausgefällt wird.

Der nach vorstehendem Beispiel dargestellten Di-o-anisidindisulfosäure kommt höchstwahrscheinlich die folgende Konstitution zu:



Die Säure soll zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Di-o-anisidindisulfosäure, darin bestehend, daß man Di-o-anisidin mit rauchender Schwefelsäure und unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung sulfuriert.

Fr. P. 359214 vom 7. November 1905. E. P. 22679 vom 6. November 1905.

No. 174497. (A. 12522.) Kl. 12 q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

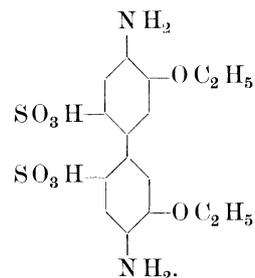
Verfahren zur Darstellung einer Di-o-phenetidindisulfosäure.

Zusatz zum Patente 172106 vom 25. Mai 1905.

Vom 31. Oktober 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 2. Juli 1906.

Durch Patent 172106 ist ein Verfahren zur Darstellung einer Disulfosäure des Di-o-anisidins geschützt, welches darin besteht, daß man Di-o-anisidin mit rauchender Schwefelsäure unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung sulfuriert. Es hat sich nun gezeigt, daß nach dem gleichen Verfahren auch das nächste Homologe des Di-o-anisidins, das Di-o-phenetidin glatt in eine Disulfosäure übergeführt werden kann, welcher höchstwahrscheinlich die folgende Konstitution zukommt:



Das Verfahren zur Darstellung der Di-o-phenetidindisulfosäure erfolgt in gleicher Weise,

wie dies in dem Beispiel des Hauptpatentes angegeben ist. Das Natriumsalz der erhaltenen Di-o-phenetidindisulfosäure ist schwer löslich und kristallisiert in glänzenden Blättchen; die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 172106 geschützten Verfahrens zur Darstellung

einer Di-o-anisidindisulfosäure, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung einer Di-o-phenetidindisulfosäure an Stelle des Di-o-anisidins hier Di-o-phenetidin mit rauchender Schwefelsäure und unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung sulfuriert.

Fr. P. 359214 vom 7. November 1905.

No. 163040. (F. 18627.) KL. 12p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen.

Vom 6. März 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Es wurde nun gefunden, daß man die bisher noch nicht bekannten Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen dadurch erhalten kann, daß man entweder die durch die Einwirkung der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen, wie z. B. die Sulfosäuren des Dehydrothio-p-toluidins und des Dehydrothio-m-xylidins, Primulin, das dem Primulin entsprechende Produkt aus m-Xylidin und dergl., erhältlichen Kondensationsprodukte reduziert, oder daß man die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Produkte in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert.

Die Diazoverbindungen der neuen Körper geben beim Kuppeln mit Azokomponenten wertvolle Farbstoffe. Die neuen Produkte zeichnen sich außerdem besonders dadurch aus, daß sie beim Diazotieren und „Entwickeln“ auf der Faser sehr wertvolle klare und waschechte Nuancen liefern.

Während die Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure und das Primulin auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt rote Nuancen liefern, geben die entsprechenden reduzierten Kondensationsprodukte aus diesen Körpern und p-Nitrobenzoylchlorid auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt, echte klare und waschechte orange Töne, die bisher in dieser Weise durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser nicht hergestellt werden konnten.

In der britischen Patentschrift 13778 vom Jahre 1902 ist die Darstellung von Aminobenzamidonaphtholsulfosäuren beschrieben. Aus den Angaben dieser Veröffentlichung war jedoch in keiner Weise zu entnehmen, wie sich die Aminobenzamidothiazolsulfosäuren verhalten

würden. Es war nicht vorauszusehen, ob die neuen Kondensationsprodukte überhaupt noch Affinität zur Baumwollfaser besitzen würden, und war es deshalb umso überraschender, daß durch den Eintritt der Gruppe $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}$ in die Thiazolsulfosäuren die Verwandtschaft dieser Körper zur vegetabilischen Faser in dem Maße gesteigert wird, daß diese neuen Produkte den festgestellten hohen technischen Wert erlangen. Ferner war es nicht zu erwarten, daß die aus diesen Körpern auf der Faser herstellbaren Diazoverbindungen durch Kuppeln mit geeigneten Komponenten die nach dem neuen Verfahren erhältlichen, wegen ihrer guten Wasch- und Überfärbbarkeit sehr wertvollen Nuancen liefern würden, welche die entsprechenden, nach dem Verfahren der oben erwähnten englischen Patentschrift erhaltenen Ausfärbungen an Echtheit übertreffen. Die nach dem vorliegenden Verfahren u. a. erhältlichen echten gelborangenen Töne waren bisher auf diese Weise nicht herzustellen, weshalb die neuen Produkte für die Färbereitechnik sehr wertvoll sind.

Beispiel 1.

18 Teile Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure werden mit heißem Wasser und 20 Teilen Soda in Lösung gebracht und mit 70 Teilen fein gepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid so lange in der Wärme gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich nicht mehr diazotieren läßt. Zur Reduktion des so erhaltenen Kondensationsproduktes wird die Reaktionsmasse mit Essigsäure schwach sauer gemacht und darauf heiß mit 3 Teilen Eisenspänen und 2 Teilen verdünnter Essigsäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird durch Zusatz von Soda

alkalisch gemacht, filtriert und im Filtrat die Aminobenzoylsulfosäure des Dehydrothio-*o*-toluidins durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt.

Der neue Körper zieht farblos auf Baumwolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser mit β -Naphthol erhält man ein klares waschechtes gelbes Orange, mit Äthyl- β -naphthylamin ein Rot, mit Methylketol oder Pyrazolon ein grünstichiges Gelb.

In analoger Weise wird die *m*-Aminobenzoyldehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure erhalten.

Beispiel 2.

250 Teile Primulinsulfosäure werden durch Erhitzen mit Sodalösung gelöst und dann noch 20 Teile Soda zugesetzt. Bei etwa 70 bis 80° wird die so erhaltene Lösung mit 60 Teilen fein gepulvertem *m*-Nitrobenzoylchlorid mehrere Stunden verrührt, bis sich eine Probe nicht mehr diazotieren läßt. Das während der Reaktion ausgeschiedene neue Produkt wird dann mit Eisen und Essigsäure reduziert. Es wird darauf alkalisch gemacht, durch Auslaugen mit heißem Wasser die Aminoverbindung in Lösung gebracht und ausgesalzen.

Das so erhaltene aminobenzoylprimulinsulfosaure Natrium zieht farblos auf Baumwolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln auf der Faser mit β -Naphthol entsteht ein wertvolles wasch- und überfärbbeehtes gelbes Orange.

Beispiel 3.

200 Teile Trimethylprimulinsulfosäure (aus asymmetrischem Xylidin) werden, wie in Beispiel 2 beschrieben, in Soda gelöst, Soda zugefügt, dann mit 60 Teilen *m*-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt und die so erhaltene Nitrobenzoylverbindung mit Eisen und Essigsäure reduziert.

Das aminobenzoyltrimethylprimulinsulfosaure Natrium zieht sehr leicht auf die Baum-

wolle auf. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol entsteht ein klares sehr wasch- und überfärbbeehtes Rotorange.

Beispiel 4.

240 Teile Dehydrothio-*p*-toluidin werden in der doppelten Menge Alkohol heiß gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von 200 Teilen *m*-Nitrobenzoylchlorid in Alkohol versetzt. Das abgeschiedene Nitrobenzoyldehydrothio-*p*-toluidin wird darauf abfiltriert und nach dem Trocknen mit rauchender Schwefelsäure (20 pCt SO₃) so lange bei 30° behandelt, bis eine Probe in Alkali klar löslich ist. Es wird darauf in Eiswasser gegossen und der so erhaltene Niederschlag durch Filtration isoliert. Um die Nitrobenzoyldehydrothio-*p*-toluidinsulfosäure in feiner Verteilung zu erhalten, wird sie nochmals in Alkali gelöst und durch Säure gefällt. Das so gewonnene Produkt wird darauf, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Eisenspänen und Essigsäure reduziert und die Aminobenzoylsulfosäure des Dehydrothio-*p*-toluidins in der dort angegebenen Weise isoliert.

Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man das Nitrobenzoyldehydrothio-*p*-toluidin zuerst reduziert und dann sulfiert.

Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Thiazolverbindungen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Aminobenzoylthiazolverbindungen, darin bestehend, daß man entweder die durch Einwirkung der Nitrobenzoylhalogenide auf Sulfosäuren der sogenannten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte reduziert, oder die durch Kondensation der Nitrobenzoylhalogenide mit den unsulfierten Thiazolbasen erhältlichen Kondensationsprodukte in beliebiger Reihenfolge sulfiert und reduziert.

No. 183843. (F. 16774.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

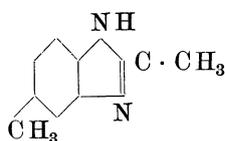
Verfahren zur Darstellung von Monoacetyltriimidobasen der Benzolreihe.

Vom 3. Oktober 1902.

Ausgelegt den 12. Oktober 1903. — Erteilt den 25. Februar 1907.

Monoacetylderivate des Triaminobenzols bzw. -toluols sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Bei der Reduktion der *m*-Dinitroverbindungen des Acetanilids bzw. -toluidids wurden bisher unter Wasserabspaltung stets

die entsprechenden Anhydrobasen erhalten, so z. B. aus 2·4-Dinitroacetanilid das 5-Amino-2-methylbenzimidazol (Äthylenyltriaminobenzol) der Konstitution



(siehe Hobrecker, Ber. 5, S. 923 und Gallinek, Ber. 30, S. 1911).

Es wurde nun gefunden, daß es gelingt, die für die Herstellung von Azofarbstoffen wertvollen *o*-Acetylamino-*m*-diaminbasen aus den entsprechenden Dinitroacetylaminoverbindungen einheitlich und in glatter Weise zu erhalten, wenn man die Reduktion mit Hilfe von gelinde wirkenden Reduktionsmitteln, wie z. B. Eisen und verdünnter Essigsäure oder geringen Mengen Mineralsäure, vornimmt.

Beispiel 1.

22,5 kg gepulvertes 2·4-Dinitroacetanilid werden in ein heißes Gemisch von 60 kg Eisenfeile, 200 bis 300 l Wasser, 1,5 l Essigsäure von 30 pCt unter Rühren eingetragen. Die Reduktion geht ohne äußere Wärmezufuhr vor sich und kann durch die Schnelligkeit des Zugebens geregelt werden. Zum Schluß erhitzt man noch einige Zeit, macht mittelst Sodalösung alkalisch, filtriert heiß vom Eisenschlamm ab und wäscht mit heißem Wasser nach. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert beim Erkalten das Acetyltriaminobenzol aus und wird durch Absaugen oder Abschleudern von der Mutterlauge getrennt. Für die Verwendung der neuen Base zu Farbstoffzwecken ist ihre Abscheidung in fester Form nicht erforderlich, man kann direkt ihre wäßrige Lösung, wie sie bei der Reduktion erhalten wird, verwenden. Durch Umkristallisieren aus 2 bis 3 Teilen 80prozentigen Alkohols wird die Substanz chemisch rein in großen prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° erhalten. Sie ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Eisessig geht das Acetylamino-*m*-phenylendiamin in das bekannte Aminomethylbenzimidazol über.

Beispiel 2.

24 kg des durch Weiternitrieren des nach Lellmann und Würthner (Ann. 228, S. 240) dargestellten Nitro-*o*-acetoluids erhältlichen 3·5-Dinitro-2-acetoluids werden in fein gepulvertem Zustande in ein kochend heißes Gemisch von 70 kg Eisenfeile, 300 bis 400 l Wasser und 1 l 30prozentige Essigsäure allmählich eingetragen und gegen Ende der Reaktion noch einige Zeit unter gutem Rühren gekocht. Dann wird mittelst Sodalösung al-

kalisch gemacht und heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt nach dem Eindampfen beim Erkalten zu einem Kristallbrei des Acetyltriaminotoluols. Diese Substanz ist in Wasser schwerer löslich als das Acetyltriaminobenzol, sie wird durch Umkristallisieren aus heißem verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° erhalten. In ihrem sonstigen Verhalten gleicht sie ganz der im ersten Beispiel beschriebenen Base.

Die neuen Verbindungen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Besonders gute Resultate werden bei Verwendung der bei vorliegendem Verfahren erhältlichen Monoacetyltriaminobasen als Entwickler von diazotierten Färbungen bei einer Anzahl von schwarzen Baumwollfarbstoffen erzielt, von denen z. B. Diazoschwarz BHN, Diazoschwarz R extra, Diazoschwarz 2 B, Diazoschwarz SD und Diazoechtschwarz G zu nennen sind. In allen diesen Fällen wird durch die Anwendung von Monoacetyltriaminobasen, z. B. von Monoacetyltriaminobenzol, an Stelle von *m*-Phenylendiamin oder von *m*-Toluyldiamin die Nuance bedeutend nach Blau hin verschoben, wodurch die entwickelten Färbungen ein lebhafteres blumeriges Aussehen gewinnen.

Die Überlegenheit der neuen Basen als Azokomponenten gegenüber den bekannten *m*-Diaminen tritt hauptsächlich in den von den *p*-Diaminen abgeleiteten Trisazofarbstoffen zutage, wie man sie erhält, wenn man die tetrazotierten Kuppelungsprodukte aus 1 Mol. eines *p*-Diamins und 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure mit 2 Mol. einer der neuen Basen oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. einer solchen Base und 1 Mol. einer anderen kuppelungsfähigen, nicht sulfierten Base, wie *m*-Diamin, vereinigt.

So sind die Farbstoffe: Diaminodiphenylamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure + 2 Mol. *o*-Acetylamino-*m*-phenylendiamin und Diaminodiphenylamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure + 1 Mol. *o*-Acetylamino-*m*-phenylendiamin und 1 Mol. *m*-Phenylendiamin dem analog zusammengesetzten Farbstoff: Diaminodiphenylamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure + 2 Mol. *m*-Phenylendiamin nicht nur durch gute Löslichkeit, sondern auch durch gutes Ziehen und Schönheit der Färbung bedeutend überlegen.

Dasselbe gilt von den ganz analog zusammengesetzten Farbstoffen, die als *p*-Diamin an Stelle von Diaminodiphenylamin Dianisidin enthalten.

Ebenso sind die Farbstoffe: Acetyl-*p*-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 1 Mol. *o*-Acetylamino-*m*-phenylendiamin und 1 Mol. *m*-Toluylen-

diamin; ferner: Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 1 Mol. o-Acetylamino-m-phenylendiamin und 1 Mol. 2·4-Diaminoanisol und Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 1 Mol. o-Acetylamino-m-phenylendiamin und 1 Mol. Chlor-m-phenylendiamin gegenüber den analog zusammengesetzten Farbstoffen: Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 2 Mol. m-Toluyldiamin, sowie Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 1 Mol. m-Phenylendiamin und 1 Mol. 2·4-Diaminoanisol und Acetyl-p-phenylendiamin + 1 Mol. γ -Aminonaphtholsulfosäure — entacetyliert + 1 Mol. m-Toluyldiamin und 1 Mol. Chlor-m-phenylen-

diamin durch Löslichkeit, Schönheit und Tiefe der Nuance ausgezeichnet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoacetyl-triamidobasen der Benzolreihe, darin bestehend, daß man die o-p-Dinitroverbindungen des Acetanilids und Acet-o-toluidids mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln, wie Eisen und verdünnte Essigsäure oder Eisen und geringe Mengen Mineralsäure, behandelt.

A. P. 742845 vom 3. April 1903, Dressel (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Vergl. D. R. P. 151204. B. VII 426.

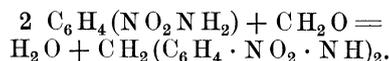
No. 158543. (F. 18667.) KL. 22 e. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Formaldehyd.

Vom 18. März 1904.

Ausgelegt den 24. Oktober 1904. — Erteilt den 12. Januar 1905.

G. Pulvermacher hat gezeigt (Ber. d. D. chem. Ges. XXV, 2762), daß die drei Nitraniline in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd gelb bis orangegelb gefärbte Kondensationsprodukte liefern im Sinne der Gleichung:



Diese Kondensationsprodukte wurden nun als wertvolle Lackfarbstoffe erkannt, und es erschien erwünscht, die technisch unbequeme und kostspielige Darstellungsmethode derselben in alkoholischer Lösung durch eine technisch handlichere und wohlfeilere zu ersetzen. Es hat sich ergeben, daß die Kondensationsprodukte der Nitraniline und ihrer Homologen insbesondere der Nitrotoluidine, mit Formaldehyd bequem erhalten werden, wenn man den Aldehyd auf die wäßrige Lösung eines Salzes, zweckmäßig des salzsauren Salzes des Nitramins, einwirken läßt.

Dieses Resultat war nicht vorauszusehen, da bekanntlich die Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine zu sehr verschiedenen Produkten führt, je nachdem sie in neutraler saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht.

Zum Zwecke der praktischen Ausführung des angedeuteten Verfahrens kann man z. B. etwa in folgender Weise vorgehen: 30,5 kg

Nitrotoluidin (Schmp. 107°, $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$) werden mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge konzentrierter Salzsäure angerührt, worauf man allmählich so viel Wasser hinzufügt, daß das entstandene salzsaure Salz in Lösung geht. Zu dieser Lösung läßt man nun langsam und unter beständigem Rühren 8 kg Formaldehyd 40 prozentig, zweckmäßig mit etwas Wasser verdünnt, einfließen. Das prächtig gelb gefärbte Kondensationsprodukt scheidet sich sofort aus; es wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und, je nach Bedarf, entweder bei gelinder Wärme getrocknet oder in Teigform gebracht. Das so gewonnene Produkt ist unlöslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Eisessigalkohol kristallisiert dasselbe in leuchtend gelben Prismen vom Schmp. 230°.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Nitrotoluidin durch die äquivalenten Mengen der Nitraniline, so erhält man die bekannten Pulvermacherschen Verbindungen, während man bei Anwendung der isomeren Nitrotoluidine ebenfalls mehr oder minder lebhaft gefärbte Produkte erhält, so z. B. aus o-Nitrop-toluidin ein Produkt, welches in seinem physikalischen Verhalten mit dem vorigen übereinstimmt und in orangegelben Nadeln vom Schmp. 254° kristallisiert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die wäßrigen Lösungen von Salzen der Nitramine Formaldehyd einwirken läßt.

A. P. 763756 vom 13. April 1904. B. Homolka und J. Erber. Das Produkt kommt als gelbe Lackfarbe in den Handel.

No. 176046. (C. 13146.) Kl. 12 o.

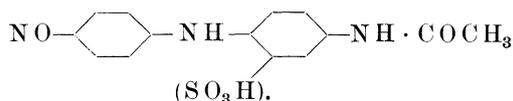
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylaminodiphenylamin und dessen o-Sulfosäure.

Vom 15. November 1904.

Ausgelegt den 5. Februar 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Wird das bekannte p-Aminodiphenylamin oder dessen o-Sulfosäure mit Eisessig erhitzt, so erhält man die Monoacetylverbindungen. Diese liefern bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Gegenwart starker Mineralsäuren, am besten in alkoholischer Lösung, für die Darstellung von Farbstoffen der Azin-, Safranin-, Methylenblaureihe usw. sehr wertvolle p-Nitrosoverbindungen der Konstitution



Die Bildung dieser Nitrosoverbindungen ist von derjenigen des bekannten Nitrosoacetylm-aminodimethylanilins (Chemisches Centralblatt 1899, I. 419) durchaus verschieden. In letzterem Falle handelt es sich um eine tertiäre Base, bei welcher der Eingriff der Nitroso-Gruppe in den Kern in normaler Weise verläuft. Bei dem vorliegenden Verfahren werden sekundäre Basen verwendet. Es war nicht vorauszusehen und ließ sich auch aus der Umlagerung des Nitrosamins des Diphenylamins und anderer sekundärer Basen nicht schließen, daß im vorliegenden Falle die Paranitrosoverbindung glatt entstehen würde, da die Gegenwart der Acetamido- bzw. Sulfogruppe die Funktionen der Imidgruppe wesentlich verändert. Tatsächlich bildet sich aber die p-Nitrosoverbindung in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie.

Der besondere technische Wert der neuen Nitrosoverbindungen ist folgender: Es ist mit deren Hilfe möglich, Safraninderivate herzustellen, welche durch p-Phenylendiaminreste substituiert sind. Dies war bisher nur durch Kondensation der fertigen Azin- Farbstoffe mit Paraphenylendiaminen möglich. Dadurch nun, daß bei den neuen Nitrosokörpern die p-Amino-

gruppe im Phenylrest durch die Acetylgruppe geschützt ist, reagieren sie in normaler Weise und es kann dann nachträglich durch Verseifung die Aminogruppe freigemacht werden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

1. 18,4 kg p-Aminodiphenylamin werden mit 73,6 kg Eisessig bis zum Verschwinden der Diazoreaktion gekocht, man destilliert den Eisessig ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet. 22,4 kg der so erhaltenen Acetylverbindung werden in 90 kg konzentrierte alkoholische Salzsäure eingetragen und bei 0° eine konzentrierte Lösung von 7 kg Nitrit hinzugefügt. Nach etwa 6 Stunden verdünnt man mit kaltem Salzwasser; hierbei fällt die gebildete Nitrosobase als brauner Niederschlag aus. Sie ist leicht löslich in verdünnten Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. In Alkohol löst sie sich mit rotbrauner Farbe. Sie läßt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

2. 28,3 kg aminodiphenylaminsulfosaures Natron werden mit 60 kg Eisessig zum Sieden erhitzt, bis eine in verdünnter Säure gelöste Probe mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung mehr liefert. Der überschüssige Eisessig wird dann abdestilliert, der Rückstand wird gepulvert und in 140 l alkoholische Salzsäure von 30 pCt HCl-Gehalt eingetragen; man kühlt die Lösung von außen auf 0° und läßt bei dieser Temperatur langsam eine möglichst konzentrierte Lösung von 7,7 kg Nitrit einlaufen. Dann wird noch etwa 6 Stunden gerührt und das Reaktionsprodukt in eine Mischung von 170 l Salzwasser und 70 kg Eis eingetragen. Die Nitrososäure scheidet sich aus. Sie bildet ein braunes kristallinisches Pulver, ist in Wasser und verdünnten Säuren nur schwer mit gelber Farbe, etwas leichter in Alkohol löslich. Ihre Alkalisalze sind in

Wasser und Alkohol leicht löslich, aus konzentrierten Lösungen lassen sie sich in Form von braunen Kristallen erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylamindiphenylamin und dessen o-Sulfo-

säure, darin bestehend, daß man die Acetylverbindung von p-Aminodiphenylamin oder dessen o-Sulfosäure bei Gegenwart starker Mineralsäuren mit salpetriger Säure behandelt.

Fr. P. 350334 vom 22. November 1904. Vergl. D. R. P. 185986.

No. 181179. (E. 11298.) Kl. 12q. DR. ERNST ERDMANN IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure.

Vom 22. November 1905.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Während sich aus Diphenylamin durch unmittelbare Sulfurierung keine beträchtlichen Mengen einer Monosulfosäure erhalten lassen, da zwei Sulfogruppen gleichzeitig in das Molekül eintreten (Gnehm und Werdenberg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1027) und auch andere Produkte, wie Diphenylbenzidin und Diphenylbenzidinsulfon, als Nebenprodukte entstehen (V. Kadiera, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 1905, S. 3575), geht p-Aminodiphenylamin, wie gefunden wurde, glatt in eine bisher unbekannte p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure über, wenn man eine Schwefelsäure, welche mindestens 100 pCt Monohydrat oder darüber hinaus noch bis zu 20 pCt Anhydrid enthält, bei 120 bis 130° auf die Base einwirken läßt.

In der Patentschrift 49853, Kl. 22 wird beiläufig die Darstellung einer p-Aminodiphenylaminsulfosäure durch Lösen von 1 Teil p-Aminodiphenylamin in 3 Teile Schwefelsäure von 66° Bé., Erhitzen der Lösung auf 170°, Eingießen des Produktes in Wasser und Abfiltrieren der ausgeschiedenen Sulfosäure erwähnt.

Versucht man nach dieser Angabe zu arbeiten und bemißt die Erhitzungsdauer auf 1/2 Stunde, so läßt sich in dem erhaltenen Produkt nicht mehr als 15 pCt einer Sulfosäure nachweisen; erhitzt man aber länger auf die angegebene Temperatur, so entwickeln sich Ströme von Schwefeldioxyd und nach zweistündigem Erhitzen beträgt der Gehalt der beim Eingießen in Wasser ausfallenden Masse an alkalilöslicher Sulfosäure nur 12 1/2 pCt der Theorie. Alles andere besteht aus schwefelsaurem Aminodiphenylamin und harzigen unlöslichen Zersetzungsprodukten dieser Base.

Während es also nicht möglich ist, mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure eine auch nur einigermaßen glatte, technisch brauchbare Sulfurierung des p-Aminodiphenylamins zu erzielen, ist andererseits eine anhydridhaltige Schwefelsäure verwendbar. Der Anhydridgehalt

darf bis zu 20 pCt betragen. Es ist jedoch ratsam, bei solchem Gehalt an freiem Anhydrid verhältnismäßig weniger von der Schwefelsäure anzuwenden und die Dauer der Erhitzung abzukürzen, um eine leicht eintretende Oxydation möglichst zu vermeiden. Auch die Temperatur der Schmelze kann bei sehr starker Säure etwas niedriger sein. Jedenfalls darf sich keine erhebliche Entwicklung von Schwefeldioxyd bemerkbar machen.

Zur Reinigung der Sulfosäure ist nach dem Eintragen der Schmelze in Wasser die Auflösung des Rohproduktes in Alkali und Wiederausfällung durch eine Säure geboten. Auch eine durch oberflächliche Oxydation grün gefärbte Sulfosäure wird durch diese Reinigung fast farblos erhalten.

Beispiel 1.

1 Gewichtsteil p-Aminodiphenylamin wird eingetragen in 3 Gewichtsteile konzentrierter Schwefelsäure, welche durch Zusatz von Anhydrid auf einen Gehalt von genau 100 pCt H₂SO₄ gebracht ist. Das Eintragen der fein gepulverten Base erfolgt unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser, so daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze im Ölbad auf 125° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Sodalösung klar auflöst. Es sind hierzu etwa 2 bis 3 Stunden erforderlich. Die Schmelze wird in die vierfache Gewichtsmenge kalten Wassers eingerührt, wobei sich der größte Teil der Sulfosäure sofort abscheidet, während ein kleiner Teil beim Stehen noch auskristallisiert. Am anderen Tage wird die rohe Sulfosäure abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und durch Auflösen in Alkali — wobei auf je ein Gewichtsteil sulfurierter Base 8 Volumteile einer 7 prozentigen Lösung von kohlen-saurem Natrium zu nehmen sind — und durch Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,2 Gewichtsteile reine Sulfosäure.

Beispiel 2.

1 Gewichtsteil p-Aminodiphenylamin wird unter Kühlung in 2,5 Gewichtsteile rauchende Schwefelsäure von 8 pCt SO_3 -Gehalt eingetragen, dann 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht ebenso wie nach Beispiel 1.

Beispiel 3.

1 Gewichtsteil fein gepulvertes p-Aminodiphenylamin wird in 1,5 Gewichtsteile rauchende Schwefelsäure von 15 pCt SO_3 -Gehalt unter Kühlung eingerührt, bis eine dicke Masse von gleichmäßiger Beschaffenheit entstanden ist, welche nunmehr eine Stunde lang im Ölbade auf 110 bis 120° erhitzt wird. Zum Schlusse erstarrt die Schmelze durch die sich ausscheidende Sulfosäure, welche nach Beispiel 1 weiter gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Sulfosäure ist gleich dem Gewicht der angewendeten Base.

Die so dargestellte Sulfosäure ist in heißem Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in feinen, zu Büscheln konzentrisch vereinigten Nadeln. Die Analyse ergab für die freie Säure die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$, für das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

Das Kaliumsalz ist etwas schwerer löslich in Wasser und daher leicht rein zu erhalten; es hat exsikkatortrocken die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_3\text{K}$.

Die neue Sulfosäure unterscheidet sich von den bereits bekannten beiden p-Aminodiphenylaminmonosulfosäuren, nämlich derjenigen von P. Fischer (Ber. d. D. chem. Ges. 24, 1891, S. 3800) und der von Fränkel und Spiro (Patentschrift 77536, Kl. 12) dargestellten einmal durch die Löslichkeit. Sie ist nämlich noch schwerer in Wasser löslich als die Sulfosäure von Fränkel und Spiro.

Um 1 g der neuen Sulfosäure zu lösen, sind 130,9 ccm kochendes Wasser erforderlich, während 1 g der Sulfosäure von Fränkel und Spiro 103,6 ccm kochendes Wasser zur Lösung

erfordert. Die Säure von P. Fischer ist erheblich leichter in Wasser löslich.

Ein weiterer, sehr charakteristischer Unterschied von den beiden bekannten isomeren Sulfosäuren besteht in der ganz verschiedenen Farbenreaktion, welche die neue Sulfosäure mit Oxydationsmitteln liefert. Die Farbtönen, welche Eisenchloridlösung oder Kaliumdichromat und Essigsäure in den kalten wäßrigen Lösungen der verschiedenen Sulfosäuren hervorbringt, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Reagens	Sulfosäure		
	Ber. 24, S. 3800	des Patentes 77536	des vor- liegenden Verfahrens
Eisenchlorid	rotviolett, nach einiger Zeit in grün um- schlagend	intensiv violettrot, in grün um- schlagend	rotgelb
Kalium- dichromat und Essigsäure	bordeaux- rot	bordeaux- rot, dann mißfarbig dunkel	rotgelb.

Mit salpetriger Säure liefert die neue Sulfosäure eine als fein kristallinischer, gelber Niederschlag sich ausscheidende Diazoverbindung.

Die p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure soll in der Farbenindustrie Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure, darin bestehend, daß man p-Aminodiphenylamin mit Schwefelsäure, welche mindestens 100 pCt Monohydrat, höchstens 20 pCt Anhydrid enthält, bei Temperaturen von 110 bis 130° behandelt, die Schmelze in Wasser gießt und die ausgeschiedene Sulfosäure durch Umlösen in Alkalien reinigt.

PATENTANMELDUNG W. 22269. KL. 12q. DR. ARTHUR WEINSCHENK IN MAINZ.

Verfahren zur Darstellung von diazotierbaren Aminverbindungen.

Vom 2. Mai 1904.

Zurückgezogen Oktober 1905.

Ausgelegt den 3. Juli 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von diazotierbaren Aminverbindungen, darin bestehend, daß man äquimolekulare Mengen Azobenzol und α -Naphthylamin in Gegenwart von überschüssiger

starker Schwefelsäure bei einer unterhalb 100° C liegenden Temperatur aufeinander einwirken läßt, wobei neben Benzidin ein, den α -Naphthylaminrest enthaltendes basisches Produkt von höherem Molekulargewicht erhalten wird.

No. 167211. (S. 19075.) KL. 12q. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE ANCT. GILLIARD, P. MONNET & CARTIER IN ST. FONS B. LYON.

Verfahren zur Darstellung von Hydroxyderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten.

Vom 30. Januar 1904.

Ausgelegt den 14. September 1905. — Erteilt den 4. Dezember 1905.

Es ist bekannt, daß bei vielen substituierten aromatischen Diazoverbindungen, wie z. B. den Diazophenolen und ihren Äthern, der Ersatz der Diazogruppe gegen Hydroxyl nur äußerst schwierig erfolgt; um diese Reaktion zu erleichtern, ist für besondere Fälle vorgeschlagen worden, die Zersetzungstemperatur durch Zusatz erheblich über 100° siedender Flüssigkeiten zu erhöhen (franz. Patent 228539) und zugleich das gebildete Produkt der weiteren Einwirkung der Diazolösung zu entziehen (Patentschrift 95339).

Aber auch diese Verfahren hatten verschiedene Mängel; in vollständig glatter Weise läßt sich die Zersetzung durchführen, wenn die Diazoverbindung mit einer auf etwa 100° C erhitzten Lösung von Kupfersulfat zusammengebracht wird.

Daß Cuprosalze mit Diazoniumsalzen unter Bildung von Phenol reagieren, ist von Hantzsch und Blagden (Ber. d. D. chem. Ges. 1900, S. 2547, Abs. 2) wahrscheinlich gemacht worden. Kupfersulfat ist aber von diesen Autoren nicht verwendet worden und vor allem geht daraus nicht hervor, daß diese oder andere Kupfersalze die Darstellung substituierten Phenole erleichtere, worin gerade das Wesen der vorliegenden Erfindung erblickt wird.

Beispiel 1.

500 g o-Anisidin werden in bekannter Weise diazotiert, worauf die Lösung des Diazokörpers in eine siedende Lösung von 600 g Kupfersulfat in 600 g Wasser gegossen wird. Man erhält so eine sehr regelmäßige Zersetzung, das gebildete Guajacol wird mit Wasserdampf abdestilliert.

Beispiel 2.

500 g o-Aminophenol werden diazotiert und die Diazolösung in eine kochende Lösung von 100 g Kupfersulfat in 1 l Wasser eingegossen. Nach vollendeter Reaktion läßt man erkalten und extrahiert das entstandene Brenzcatechin mit Äther.

Beispiel 3.

216 g p-Aminophenol werden diazotiert und die Diazolösung in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 1 kg Kupfersulfat in 1 l Wasser gegossen. Während dieser Operation wird auf Kochtemperatur gehalten und nach dem Erkalten das gebildete Hydrochinon mit Äther ausgezogen.

Beispiel 4.

214 g o-Toluidin werden diazotiert und in eine heiße Lösung von 1 kg Kupfersulfat in 1 l Wasser gegossen, während Wasserdampf durchgeleitet wird. Das gebildete o-Kresol wird vom Wasserdampf mitgerissen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Hydroxyderivaten der Benzolreihe und deren Substitutionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Diazoverbindungen mit Kupfersulfat in wäßriger Lösung erwärmt.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

die entsprechende Diazoverbindung in eine (zweckmäßig zum Sieden) erhitzte wäßrige Lösung von Kupfersulfat einfließen läßt und gegebenenfalls hierbei die Siedetemperatur

aufrecht erhält bzw. Wasserdampf durch die Reaktionsmasse leitet.

Fr. P. 361732 vom 31. August 1905.

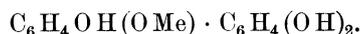
No. 164666. (F. 19202.) KL. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinalkaliverbindungen.

Vom 19. August 1904.

Ausgelegt den 22. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Es wurde gefunden, daß das Brenzcatechin sich mit Alkalien oder alkalisch reagierenden Alkalisalzen in wäßriger Lösung zu neuen, leicht kristallisierenden Verbindungen umsetzt. Diese charakterisieren sich als Alkalisalze des Brenzcatechins, und zwar als solche der allgemeinen Formel



Um diese leicht isolierbaren Salze zu gewinnen, bringt man Brenzcatechin mit der entsprechenden Menge von Ätznatron oder Ätzkali oder auch z. B. von Alkalikarbonat oder Alkalisulfit in wäßriger Lösung zusammen; namentlich die Verwendung des letzteren empfiehlt sich, weil in dessen Gegenwart die Oxydation des Brenzcatechins behindert ist.

In ähnlicher Weise wie aus Brenzcatechin bilden sich aus p-Nitrophenol (L. Annalen 174, 280) komplexe Alkalisalze, jedoch konnte aus solchem Verhalten des Nitrophenols nicht auf ein analoges Verhalten des Brenzcatechins geschlossen werden. Das Verfahren gestattet die leichte Isolierung des Brenzcatechins auch aus unreinen gefärbten Lösungen durch die Kristallisationsfähigkeit der neuen Verbindungen und in einer für photographische Zwecke geeigneten Form.

Beispiel 1.

Eine etwa 33 prozentige Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 2,8 g Ätzkali versetzt. Aus der sich durch die Reaktion erwärmenden Lösung kristallisiert die Kaliverbindung in glänzenden weißen Blättern aus.

Beispiel 2.

Eine etwa 33 prozentige Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Ätznatron versetzt. Die Lösung scheidet bald die Natriumverbindung in weißen Prismen ab.

Beispiel 3.

Eine etwa 33 prozentige Lösung von 11 g Brenzcatechin wird mit einer konzentrierten Lösung von 3,45 g Kaliumkarbonat versetzt, es kristallisiert dann die Kaliumverbindung in Form weißer glänzender Blätter.

Beispiel 4.

11 g Brenzcatechin werden mit 110 ccm einer etwa 45 prozentigen Lösung von neutralem Kaliumsulfid übergossen, wobei alsbald Lösung erfolgt. Nach einigen Augenblicken kristallisiert die Kaliumverbindung des Brenzcatechins aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinalkaliverbindungen der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{OMe}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, darin bestehend, daß man Brenzcatechin mit der entsprechenden Menge einer Lösung von Ätzkali oder alkalisch reagierenden Alkalisalzen, wie Karbonaten und Sulfiten, zusammenbringt.

No. 162658. (B. 34628.) Kl. 12q. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung der 1·3-Dialkylpyrogalloläther.

Vom 16. Juni 1903.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Mit der Unterstützung der Großindustrie war es zuerst A. W. Hofmann gelungen, den nur in kleinen Mengen im Buchenholzteeer vorkommenden 1·3-Dimethylpyrogalloläther zu isolieren (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 329); in größeren Mengen war dieser Körper aber unzugänglich. Und doch war eine billige Darstellungsmethode der 1·3-Dialkylpyrogalloläther in mehrfacher Beziehung von Interesse; so wegen der Überführbarkeit desselben in Cörolignon, in Syringaaldehyd, in das korrespondierende Chinon und Hydrochinon, ferner als Komponente für Farbstoffe und schließlich für pharmazeutische Zwecke.

Es wurde nach vielen vergeblichen Versuchen gefunden, daß die 1·3-Dialkylpyrogalloläther aus den Trialkylpyrogalloläthern und aus den Trialkyläthern der Gallussäure beim Erhitzen mit Alkalien dargestellt werden können.

Durch die Patentschrift 78910 ist allerdings bekannt geworden, daß beim Erhitzen der Dialkyläther eines zweiwertigen Phenols (Veratrol) mit Alkalien unter gewissen Bedingungen nur eine Alkylgruppe abgespalten wird. Wie sich aber die Alkyläther der dreiwertigen Phenole beim Erhitzen mit Alkalien verhalten würden und ob die Reaktion hierbei so geleitet werden könnte, daß nur eine Alkylgruppe abgespalten wird, oder ob die Alkylgruppen bis auf eine abgespalten werden, war nicht bekannt.

Auch war nicht mit Sicherheit vorauszusehen, daß beim Erhitzen der Trialkyläther mit Alkalien die 1·3-Dialkyläther entstehen würden, was aus folgenden Überlegungen hervorgeht.

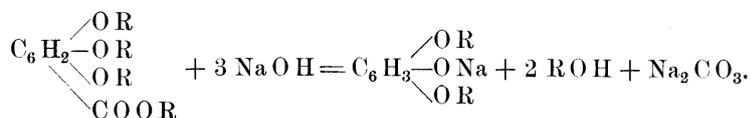
Pyrogallol und Gallussäure verhalten sich beim Behandeln mit Alkylierungsmitteln ganz verschieden. Während bei der Alkylierung des Pyrogallols zunächst die 1-Alkyloxyverbindung und daraus der 1·3-Dialkyläther ent-

stehen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 125; XI, 333 und 798), wird in dem Gallussäureester zuerst die in p-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxylgruppe alkyliert, und daraus erhält man direkt den neutralen Trialkyläther, ohne den Dialkyläther fassen zu können.

Einen Dialkylgallussäureester haben Graebe und Martz (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, [1903] S. 216) aus dem korrespondierenden Trialkylester dargestellt, und zwar wurde bei der Spaltung dieses Äthers mit Salzsäure, „wie zu erwarten war, diejenige Methylgruppe herausgenommen, welche am leichtesten eintritt, also die zum Carboxyl in p-Stellung“. Demnach sollte beim Spalten des Trialkylpyrogalloläthers eventuell der 2·3-Dialkylpyrogalloläther entstehen.

Da aus den Alkalisalzen des Monoalkyloxigallussäureesters beim Alkylieren direkt die Trialkyläther gebildet werden, so war der Schluß nicht unberechtigt, daß beim Spalten der Trialkyläther mit Alkalien direkt wieder die Monoalkyläther resultieren würden. Entsprechend hätten sich auch die neutralen Pyrogalloläther verhalten können, obwohl aus einem Monoalkylpyrogallol auch ein Dialkylpyrogallol gewonnen wurde (in nur schlechten Ausbeuten neben viel harzigen Produkten).

Es wurde nun festgestellt, 1. daß die neutralen Pyrogallol- und Gallussäureester beim Erhitzen mit Alkalien in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen unter gewissen Bedingungen, entgegen obiger Annahme, zu Dialkyläther verseift werden; 2. daß aus den Pyrogallol-trialkyläthern hierbei nicht die 2·3-Dialkyläther, die nach obigen Auseinandersetzungen zu erwarten gewesen wären, sondern die 1·3-Dialkyläther entstehen, und 3. daß unter gleichen Bedingungen aus dem Trialkylgallussäureester die 1·3-Dialkylpyrogalloläther erhalten werden gemäß der Gleichung:



Das letzte Ergebnis war ein ganz unerwartetes, da man nicht voraussehen konnte, daß die Carboxylgruppe leichter eliminiert werden würde als die zwei letzten Alkylgruppen.

Beispiel 1.

11,3 kg Trimethylgallussäuremethylester oder eine entsprechende Menge Trimethylgallussäure werden mit 7,5 kg Ätznatron und 40 l

Wasser mehrere Stunden in einem Autoklaven auf 195 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht das Reaktionsprodukt aus einem mit Mutterlauge durchtränkten großblättrigen kristallinen Brei; dieser wird scharf abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Kristallmasse ist nichts anderes als das Natriumsalz des 1·3-Dimethylpyrogalloläthers. Das Natriumsalz wird mit einer genügenden Menge verdünnter Salzsäure verrieben, der Dimethylpyrogalloläther mit Äther extrahiert und destilliert. Siedepunkt 258°. Schmelzpunkt 55 bis 56°.

Aus der Mutterlauge der abgesaugten Kristallmasse scheidet sich beim Ansäuern neben geringen Mengen Pyrogalloldimethyläther eventuell noch etwas unveränderte Trimethylgallussäure und ein wenig Syringasäure aus.

Beispiel 2.

10,5 kg Trimethylpyrogallol werden mit 40 l Alkohol, 5 kg Ätznatron und 5 l Wasser 8 Stunden unter Druck auf 190 bis 195° erhitzt. Auch hier scheidet sich nach dem Erkalten des Reaktionsproduktes ein Kristallbrei aus, der abgesaugt, etwas nachgewaschen und mit verdünnter Salzsäure zerrieben wird. Das ausgeschiedene gelb gefärbte Öl siedet bei 258° und erstarrt nach dem Destillieren.

Von der alkoholischen Mutterlauge wird der Alkohol abdestilliert und aus dem Rückstand der eventuell unverändert gebliebene Trimethylpyrogalloläther mit Äther extrahiert; dann wird die alkalische Lösung angesäuert und daraus mit Äther ein Gemisch (etwa 15 pCt des angewendeten Ausgangsmaterials) von Mono- und Dimethylpyrogalloläthern isoliert. Dieses Gemisch von Pyrogalloläthern wird am zweckmäßigsten durch Methylierung in den neutralen Äther übergeführt und von neuem gespalten.

In obigen Beispielen kann man statt Ätznatron äquivalente Mengen Ätzkali oder Erd-

alkalien verwenden; statt der Methyläther können auch andere Äther genommen werden.

Beispiel 3.

10 kg Gallussäuretriäthyläther, 6,5 kg Ätznatron, 3 kg Kalk und 50 l Wasser werden im Autoklaven unter Umrühren 3 bis 4 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert und das Reaktionsprodukt mit Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherische Lösung wird zunächst mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, um die eventuell unverändert gebliebene Triäthylgallussäure zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand fraktioniert, wobei der allergrößte Teil zwischen 263 bis 265° übergeht. Das Destillat erstarrt sofort kristallinisch; aus stark verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man den 1·3-Diäthylpyrogalloläther in farblosen, langen Nadeln, die bei 79 bis 80° schmelzen.

Beispiel 4.

Verwendet man für die Darstellung des 1·3-Diäthylpyrogalloläthers den Triäthylpyrogalloläther, so verfährt man entsprechend dem Beispiel 3, nur arbeitet man zweckmäßig in verdünnt alkoholischen Lösungen.

Aus den 1·3-Dialkylpyrogalloläthern wurden Riechstoffe (Syringaldehyd), photographische Entwickler (Oxy- und Aminoderivate), Farbstoffe und Arzneistoffe (von denen einige sich bei Tierversuchen gut gegen Tuberkulose bewährt haben) dargestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 1·3-Dialkylpyrogalloläther, darin bestehend, daß man die Trialkyläther der Gallussäure oder die Trialkyläther des Pyrogallols in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Ätzalkalien oder Erdalkalien unter Druck erhitzt.

PATENTANMELDUNG W. 21960. Kl. 12q. OTTO WICHARDT IN PEINE B. HANNOVER.

Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure.

Vom 7. März 1904.

Zurückgezogen April 1906.

Ausgelegt den 2. November 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Pikrinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Salpetersäure ohne äußere Wärmezufuhr bei Gegenwart von

aliphatischen Alkoholen auf Phenol einwirken läßt.

Fr. P. 345441 vom 9. August 1904.

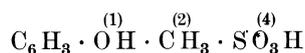
No. 160304. (R. 19039.) KL. 12 q. DR. F. RASCHIG IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-o-chlor-o-kresol (OH : CH₃ : NO₂ : Cl = 1 : 2 : 4 : 6).

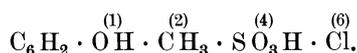
Vom 20. Dezember 1903.

Ausgelegt den 17. Oktober 1904. — Erteilt den 27. März 1905.

Bei der direkten Nitrierung des o-Kresols wird nach R. Hirsch (Berichte 18, S. 1513) das p-Nitro-o-kresol nur in geringer Ausbeute erhalten, da die Nitrogruppe vorwiegend in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. Um nun in glatter Weise zu einem Paranitroderivat des o-Kresols zu gelangen, wurde versucht, die einzige noch freie Orthostellung zur Hydroxylgruppe durch Chlor zu besetzen, um so den Eintritt der Nitrogruppe an dieser Stelle zu verhindern. Beispielsweise werden 100 kg o-Kresol mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäuremonohydrat gemischt, worauf man einige Stunden auf etwa 100° erhitzt. Zu der entstandenen Parasulfosäure

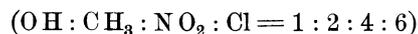


werden 800 l Wasser gegeben, worauf man langsam Chlor einleitet, bis die Gewichtszunahme 70 kg beträgt. Neben wenig Dichlor-o-kresol, das ausfällt, entsteht hierbei vorwiegend o-Chlor-o-kresol-p-sulfosäure

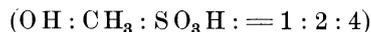


Diese in der Literatur noch nicht beschriebene Säure wird aus der Reaktionsflüssigkeit am besten durch Sättigen mit Salzsäuregas unter Abkühlung isoliert. Sie kristallisiert in farblosen, nicht hygroskopischen Blättchen mit 1½ Mol. Kristallwasser. Beim Trocknen über 100° zersetzt sie sich teilweise in o-Chlor-o-kresol und Schwefelsäure. Eine wäßrige Lösung 1:100 wird von Eisenchlorid blau gefärbt.

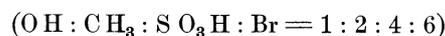
Die von dem mitgebildeten Dichlor-o-kresol abfiltrierte Lösung wird unter Umrühren mit 80 kg Natronsalpeter versetzt, wobei eine heftige Reaktion eintritt; die Temperatur steigt bis zum Sieden, und es erfolgt die Ausscheidung des p-Nitro-o-chlor-o-kresols



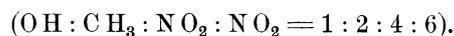
in Form einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit. Beim Nitrieren der o-Kresol-p-sulfosäure



selbst wie auch ihres o-Bromderivats



entsteht bekanntlich (vergl. J. pr. Ch. N. F. Bd. 38, 1888, S. 332 und Ber. 13, 1880, S. 1946 und 1947) das o-p-Dinitro-o-kresol

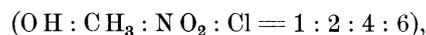


Das p-Nitro-o-chlor-o-kresol ist, obwohl ein Abkömmling des p-Nitrophenols, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, weshalb es durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Es kristallisiert in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 123°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwerer in Ligroin, wenig in Wasser. Das Natriumsalz bildet feine gelbe Nadeln, die in überschüssigem Alkali schwer löslich sind.

Da p-Aminophenole als Ausgangsmaterial für Schwefelfarbstoffe wichtig sind und das vorstehend beschriebene p-Nitro-o-chlor-o-kresol in der angegebenen Weise sehr glatt und billig herstellbar ist, so besitzt dieser Körper für die Industrie der Schwefelfarbstoffe ein wesentliches Interesse.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro-o-chlor-o-kresol



darin bestehend, daß man die o-Kresol-p-sulfosäure



chloriert und die entstandene o-Chlor-o-kresol-p-sulfosäure



nitriert.

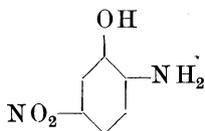
No. 165650. (A. 11460.) Kl. 12 q.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol.

Vom 4. November 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Es hat sich gezeigt, daß das Nitroamidophenol folgender Konstitution:



leicht und in sehr guter Ausbeute erhalten werden kann durch Nitrierung des Äthényl-o-amidophenols.

Beispiel.

42 Teile Äthényl-o-amidophenol werden in 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat gelöst; zu der auf 0° abgekühlten Lösung gibt man ein kalt gehaltenes Gemisch von 35 Teilen Salpetersäure von 40° Bé. und 35 Teilen Schwefelsäuremonohydrat und hält die Temperatur während der Nitrierung bei etwa 5°. Nach beendetem Eintragen der Nitriersäure läßt man noch etwa zwei Stunden rühren und gießt dann in Eiswasser, wobei sich das Nitro-

äthénylamidophenol ausscheidet; man trennt dieses durch Filtration von den Mutterlaugen wäscht mit Wasser nach, preßt ab und erwärmt dann die Preßkuchen mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure von 20° Bé. auf dem Wasserbad, bis völlige Lösung eingetreten ist. Durch Neutralisieren der Salzsäure mit Soda oder Kreide wird das bekannte 5-Nitro-2-amidophenol ausgefällt, das bisher nur von dem Diacetyl-o-amidophenol ausgehend dargestellt wurde.

Das 5-Nitro-2-amidophenol soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-amidophenol, darin bestehend, daß man Äthényl-o-aminophenol in schwefelsaurer Lösung nitriert und das entstandene Nitroäthényl-o-amidophenol aufspaltet.

E. P. 7910 vom 13. April 1905. Vergl. D. R. P. 167143.

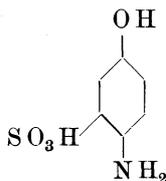
No. 160170. (A. 11207.) Kl. 12 q.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäure (OH : NH₂ : SO₃H = 1 : 4 : 5).

Vom 4. August 1904.

Ausgelegt den 5. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

Die p-Amidophenolsulfosäure folgender Konstitution:



ist bisher auf die Weise hergestellt worden, daß man Acetylmetanilsäure nitrierte und durch Erhitzen der entstandenen Nitrosäure mit Alkalien die Acetamidogruppe abspaltete unter gleichzeitiger Ersetzung derselben durch die Hydroxylgruppe (vergl. die Patentschriften 150982 und 153123); die entstandene Nitro-

phenolsulfosäure wurde alsdann in üblicher Weise reduziert.

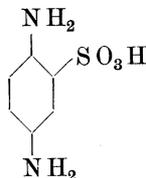
Dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile. Zunächst macht es die Anwendung des immerhin kostspieligen Essigsäureanhydrids bei der Darstellung der Acetylmetanilsäure notwendig; sodann ist das bei der Umsetzung in die Nitrophenolsulfosäure abgespaltene Acetamid seines unangenehmen Geruches wegen ein lästiges Nebenprodukt, für welches überdies eine Verwendung nicht gegeben ist und das somit verloren geht. Schließlich führt — wie aus den oben genannten Patentschriften hervorgeht — die Umsetzung der Nitroacetylmetanilsäure mittelst Alkalien gleichzeitig zu einer Ersetzung der Sulfogruppe durch Hydroxyl und es entsteht daher ein Gemenge der Nitrophenolsulfosäure mit Nitroresorcin; wenn auch

nach den Angaben der Patentschrift 153123 diese Reaktion so geleitet werden kann, daß in der Hauptsache nur die eine oder die andere Substanz entsteht, so ist demnach doch ein völlig einheitlicher Verlauf der Umsetzung nicht zu erzielen und ein teilweiser Verlust des angewendeten Ausgangsmaterials in Form von Nebenprodukten findet daher dennoch statt.

Es wurde nun ein wesentlich einfacherer, sehr glatt verlaufender Weg zur Darstellung der Amidophenolsulfosäure



gefunden; dieser besteht darin, daß die leicht zugängliche p-Phenylendiaminsulfosäure:



(vergl. Ber. 21, S. 2581; Ber. 22, S. 849)

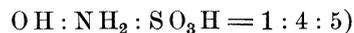
diazotiert und verköcht wird.

Beispiel:

21 Teile Natriumsalzes des Natriumsalzes der p-Phenylendiaminsulfosäure und 21 Teile konz. Schwefelsäure werden in 250 Teilen Wasser gelöst und nach Zugabe von Eis durch Zusatz einer Lösung von 7 Teilen Nitrit diazotiert. Die entstehende Diazoverbindung scheidet sich zum größten Teil aus; man fügt alsdann 80 Teile konz. Schwefelsäure zu und erhitzt die Mischung am Rückflußkühler bis zur völligen Umsetzung der Diazoverbindung in die Amidophenolsulfosäure; die letztere scheidet sich beim Erkalten der Lösung in kristallinischer Form aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Amidophenolsulfosäure



darin bestehend, daß man p-Phenylendiaminsulfosäure diazotiert und die entstandene Diazoverbindung verköcht.

Fr. P. 350415 vom 20. Dezember 1904. E. P. 27498 vom 16. Dezember 1904.

PATENTANMELDUNG F. 20951*). KL. 12q.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure ($\text{N O}_2 : \text{N H}_2 : \text{O H} : \text{S O}_3 \text{H} = 4 : 1 : 2 : 5$).

Vom 27. November 1905.

Ausgelegt den 25. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Nitro-o-aminophenol p-sulfosäure $\text{N O}_2 : \text{N H}_2 : \text{O H} : \text{S O}_3 \text{H} = 4 : 1 : 2 : 5$, darin bestehend, daß man

die Carbonylverbindung der o-Aminophenol-p-sulfosäure $\text{N H}_2 : \text{O H} : \text{S O}_3 \text{H} = 1 : 2 : 5$ nitriert und sodann den Kohlensäurerest abspaltet.

No. 172978. (C. 12182.) KL. 12o.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol.

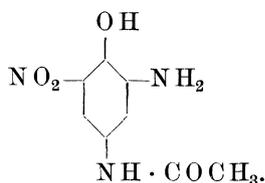
Vom 22. Oktober 1903.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Wird p-Acetaminophenol einer energischen Nitrierung unterworfen, so lassen sich, wie gefunden wurde, zwei Nitrogruppen einführen, welche die beiden Orthostellungen zur Hydroxylgruppe einnehmen. Behandelt man das so er-

haltene Dinitroacetaminophenol mit verdünnten Lösungen von Schwefelalkalien, so wird nur die eine der beiden Nitrogruppen reduziert, und man erhält Nitroaminoacetaminophenol der Konstitution

*) Erteilt als D. R. P. 188378, siehe Nachtrag.



Die Stellung der Substituenten ergibt sich daraus, daß die Dinitroverbindung durch Verseifung in Isopikraminsäure übergeht.

Das o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol ist ein sehr wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung beizenfärbender Azofarbstoffe.

Die allgemeinen Angaben der Literatur über die partielle Reduzierbarkeit von Polynitroverbindungen konnten keine sichere Unterlage für die Ausführbarkeit des Verfahrens bilden. Denn es war im vorliegenden Falle nicht vorauszusehen, ob die Acetylgruppe nicht schon verseift wurde, ehe die partielle Reduktion zustande kam, da man auf Verwendung stark alkalisch reagierender verdünnter Lösungen angewiesen war.

Tatsächlich verläuft die Reaktion so glatt, daß mehr als 80 pCt der theoretischen Ausbeute erzielt wird.

Das Verfahren ergibt sich aus folgendem Beispiel:

15 kg Acet-p-aminophenol werden bei 0° in 75 kg Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung 44 kg eines Gemisches von gleichen Teilen Schwefelsäure und 60 prozentiger Salpetersäure eingetragen. Nach mehrstündigem

Stehen wird die Mischung mit 200 kg Eis verdünnt. Die Dinitroverbindung, welche sich abscheidet, wird abfiltriert, ausgewaschen, in das Natronsalz übergeführt und dieses in eine auf etwa 300 l verdünnte Lösung von 48 kg Schwefelnatrium bei 25° C eingetragen. Die Lösung erwärmt sich in kurzer Zeit auf etwa 50° C und nimmt eine braunrote Färbung an. Sobald die Reduktion beendet ist, wird mit Salzsäure neutralisiert und das sich abscheidende Produkt abfiltriert. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung, Filtration und Wiederabscheidung mit Salzsäure wird das Nitroaminoacetaminophenol rein erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Es kristallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 190° C. Es ist schwach basisch und bildet ein in gelben Nadeln kristallisierendes, leicht dissoziierbares Chlorhydrat. Durch salpetrige Säure wird es in eine orange gelbe Diazoverbindung übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol durch partielle Reduktion des durch energisches Nitrieren von p-Acetaminophenol erhältlichen o·o-Dinitro-p-acetaminophenols mit Hilfe von Schwefelalkalien.

Über die Verwendung der Verbindung zur Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe vergl. D. R. P. 179224.

No. 161341. (C. 12156.) Kl. 12 o.

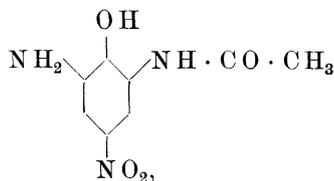
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Nitroacetdiaminophenol (OH : NO₂ : NH · CO · CH₃ : NH₂ = 1 : 4 : 2 : 6).

Vom 14. Oktober 1903.

Ausgelegt den 10. Oktober 1904. — Erteilt den 8. Mai 1905.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß in der aus Pikraminsäure mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhältlichen Acetylverbindung (Liebigs Annalen 239, S. 366) durch Einwirkung von Schwefelalkalien die o-Nitrogruppe reduziert wird. Das hierbei entstehende Nitroacetdiaminophenol hat die Konstitution



da es beim Verseifen das o-o-Diamino-p-nitrophenol (Grieß, Liebigs Annalen 154, S. 202)

liefert. Es ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe. Es war nicht vorauszusehen, daß die Behandlung der Acetpikraminsäure mit den stark alkalisch reagierenden Schwefelalkalien sich so würde leiten lassen, daß keine nennenswerten Verseifung eintritt, sondern zuerst die eine Nitrogruppe reduziert wird. Die Anwendung dieses Reduktionsmittels war aber unerlässlich, da andere reduzierende Mittel, wie z. B. Eisen und Essigsäure, beide Nitrogruppen gleichzeitig angreifen.

Herstellung und Eigenschaften des p-Nitroacet-o-o-diaminophenols ergeben sich aus folgendem Beispiel:

200 kg Pikraminsäure und 120 kg Soda werden in 10000 l Wasser gelöst und bei 60° C langsam 112 kg Essigsäureanhydrid

unter gutem Rühren eingetragen. Die rote Farbe der Lösung schlägt in gelb um und die Lösung enthält das Natriumsalz der Acetpikraminsäure. Für die weitere Verarbeitung ist es nicht nötig, dieses abzuschneiden. Versetzt man die erhaltene Lösung bei 80° C mit 480 kg Schwefelnatrium und läßt 12 Stunden stehen, so erhält man eine rote Lösung, aus der sich beim Ansäuern das Nitromonoacetyldiaminophenol als brauner Niederschlag abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt der theoretischen, im Filtrat läßt sich Nitrodiaminophenol neben Triaminophenol nachweisen. Zur Befreiung von geringen Mengen mitgefällten Schwefels stellt man das leicht lösliche Natronsalz dar, filtriert die Lösung und fällt mit Salz aus. Das freie Nitroacetyldiamino-

phenol ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Eisessig. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Wird deren Lösung mit einer entsprechenden Menge Nitrit versetzt und angesäuert, so erhält man die schwer lösliche, in gelben Kristallen sich abscheidende Diazoverbindung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Nitroacetyldiaminophenol ($\text{OH} : \text{NO}_2 : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 2 : 6$), darin bestehend, daß Acetylpikraminsäure mit wäßrigen Lösungen von Schwefelalkali behandelt wird.

No. 163185. (C. 11406.) Kl. 12 o.

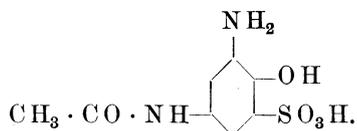
LEOPOLD CASELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidphenolsulfosäure.

Vom 18. Januar 1903.

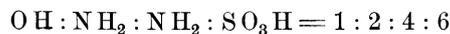
Ausgelegt den 14. Juli 1904. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Die Einführung einer Acetamidogruppe in Azofarbstoffmoleküle verursacht in vielen Fällen eine wesentliche Verschiebung der Nuance nach blau und erhöht bei den für die Wollfärberei dienenden Farbstoffen die Egalisierungsfähigkeit. Da nun die Azoderivate der o-Aminophenolsulfosäure infolge ihrer Fähigkeit, durch Nachchromierung fixiert zu werden, von technischer Bedeutung sind, jedoch in Nuance und besonders Egalisierung nicht völlig befriedigen, ist versucht worden, eine Acetamidogruppe in die o-Aminophenolsulfosäure einzuführen. Dies ist auf folgendem Wege gelungen. Beim Lösen von Acetyl-p-aminophenol in Schwefelsäure bildet sich quantitativ eine Monosulfosäure, in welcher die Sulfogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten ist. Nitriert man nun direkt weiter, so tritt eine Nitrogruppe in die andere noch freie Orthostellung zum Hydroxyl. Die so erhaltene Nitrosäure gibt bei vorsichtiger Reduktion die gewünschte Aminosäure der Konstitution



Wenn auch die Nitrierung der p-Aminophenolsulfosäure durch die Patentschrift 113337 bekannt geworden ist, so war doch hieraus der Verlauf der Nitrierung der acetylierten Ver-

bindung durchaus nicht zu schließen. In der Regel tritt die Nitrogruppe bei Nitrierung der Aminverbindungen in eine andere Stellung als bei der Nitrierung der Acetaminverbindungen. (So liefert z. B. Anilin in der Hauptsache Metanitranilin, hingegen Acetanilid die Paraverbindung.) Hier aber wurde beobachtet, daß sie in die gleiche Metastellung tritt, obwohl bei der Nitrierung von p-Sulfoacetanilid ausschließlich die Orthonitrosäure entsteht. Es war ferner nicht vorauszusehen, ob die Acetverbindung haltbar und isolierbar sein würde. Häufig verseifen sich derartige Acetaminonitrosäuren schon beim Verdünnen des Nitrierungsgemenges. Daß die neue Verbindung tatsächlich die oben angegebene Konstitution besitzt, wurde in folgender Weise festgestellt. Durch Verseifung wurde die Säure in Diaminophenolsulfosäure übergeführt. Diese erwies sich als identisch mit der Säure, welche durch Nitrierung von 4-Nitro-1-phenol-6-sulfosäure und Reduktion der erhaltenen Dinitrosäure gewonnen wird und der höchst wahrscheinlich die Konstitution



zukommt, da die zweite Nitrogruppe sowohl durch Hydroxyl- wie Nitro- und Sulfogruppe in die Stellung 2 dirigiert wird.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

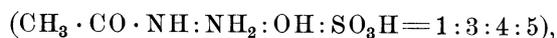
150 kg Acet-p-aminophenol werden bei 40 bis 90° in 750 kg Schwefelsäure von 66°

eingetragen und etwa 2 Stunden auf 95° erwärmt. Man kühlt dann auf 0° ab und läßt bei einer Temperatur von 0 bis 5° allmählich 210 kg eines Gemisches von gleichen Teilen Salpetersäure von 40° und Schwefelsäure einfließen. Nach 12 Stunden wird die Nitrierung mit 3000 l Eiswasser verdünnt, so daß die Temperatur 30° nicht übersteigt, und bei dieser Temperatur langsam so lange Zinkstaub eingetragen, bis vollständige Reduktion eingetreten ist. Aus der sauren Lösung scheidet sich die Acetdiaminophenolsulfosäure in Form farbloser Nadeln ab. Man erhält so die Säure sofort in reinem Zustande in einer Ausbeute von über

80 pCt der Theorie. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Ihre Salze sind leicht löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolsulfosäure



darin bestehend, daß man p-Acetylamidophenol nacheinander mit sulfurierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt.

No. 163186. (C. 11770.) Kl. 12 o.

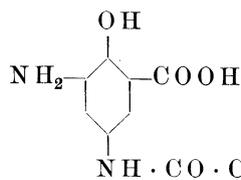
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure.

Vom 24. Mai 1903.

Ausgelegt den 14. Juli 1904. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung eines für die Azofarbentechnik sehr wertvollen neuen Derivates der o-Aminosalicylsäure, in welchem die Parastellung zur Hydroxylgruppe durch die Acetamidogruppe substituiert ist. Dies Derivat wird erhalten, indem die p-Aminosalicylsäure in der Aminogruppe acetyliert, die Acetverbindung nitriert und reduziert wird. Es war nicht vor auszusehen, daß diese Operationen glatt verlaufen und in einheitlicher Weise der Körper der Konstitution



entstehen würde. Die Nitrogruppe tritt zu einer Acetaminogruppe sonst in der Regel in Orthostellung; so entsteht aus p-Acettoluid quantitativ die Verbindung

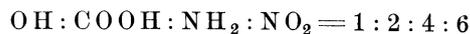


Ferner lag die Gefahr der Abspaltung der Carboxylgruppe und der Verseifung der Acetylgruppe vor.

Die Konstitution der neuen Säure wurde dadurch ermittelt, daß das Nitroderivat der Acetaminosalicylsäure verseift und hierbei die im Patent 85989 beschriebene Nitroaminosalicylsäure erhalten wurde. Da diese durch Nitrierung der p-Aminosalicylsäure



entsteht und sowohl die Hydroxyl- wie Carboxyl- und Aminogruppe die Nitrogruppe in die Stellung 6 dirigieren, so ist für sie die Konstitution



anzunehmen.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

15,3 kg p-Aminosalicylsäure werden mit 50 kg Eisessig etwa 30 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, bis in einer mit Eis verdünnten Probe keine diazotierbare Substanz mehr nachzuweisen ist. Man destilliert dann den überschüssigen Eisessig ab und versetzt den Destillationsrückstand mit Wasser. Hierbei scheidet sich die p-Acetaminosalicylsäure aus, die man abfiltriert, auswäscht und trocknet.

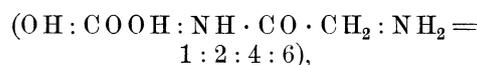
19 kg p-Acetaminosalicylsäure werden in 100 kg Schwefelsäure von 66° bei 10 bis 20° C eingetragen und unter Kühlung bei 5 bis 10° C 22 kg einer Mischung gleicher Teile Salpetersäure von 40° Bé. und 66er Schwefelsäure eingetragen. Nach etwa 12 Stunden verdünnt man mit Eis und filtriert die sich abscheidende Nitroacetaminosalicylsäure ab. Die ausgewaschene feuchte Paste wird am besten mit Eisen und Essigsäure reduziert, die Lösung durch Zusatz von Soda von Eisen befreit und vorsichtig angesäuert. Hierbei scheidet sich die Acetdiaminosalicylsäure aus.

Die so erhaltene Säure ist in Wasser

schwer löslich. Sie kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 220°. Ihre Salze sind leicht löslich. Sie wird durch salpetrige Säure in eine goldgelb gefärbte, in Wasser sehr schwer lösliche Diazoverbindung übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Acetyldiamidophenolcarbonsäure



darin bestehend, daß man p-Amidosalicylsäure nacheinander mit acetylierenden, nitrierenden und reduzierenden Mitteln behandelt.

Fr. P. 338844 vom 5. Juni 1903. Über die Verwendung der Verbindung zur Darstellung nachchromierbarer Azofarbstoffe vergl. D. R. P. 170819.

No. 164295. (F. 17861.) KL. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamino-o-aminophenolen und deren Derivaten.

Vom 6. August 1903.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Die Derivate des o-Aminophenols haben in neuerer Zeit große Bedeutung erlangt, da sie sich als sehr wertvolle Ausgangsmaterialien für die Herstellung einfacher, echter Beizenazofarbstoffe erwiesen haben. p-Aminophenolderivate sind für die Herstellung von Azofarbstoffen für die Echtwollfärberei nicht in dem Maße geeignet; auch die meist leicht zugänglichen p-o-Diaminophenole sind bisher von geringerem Wert. Es ist deshalb von Bedeutung, ein Verfahren zu haben, welches gestattet, aus p-o-Diaminophenol und seinen Derivaten monodiazotierbare o-Aminophenolderivate herzustellen. Das neue diesbezügliche Verfahren, welches gefunden wurde, beruht darauf, daß sich in p-o-Diaminophenolen unter Anwendung von 1 Mol. Acidylierungsmittel die p-Aminogruppe für sich acylieren läßt, so daß man ausschließlich Körper mit freier o-Aminogruppe erhält, aus welchen durch Diazotierung und Kuppelung mit geeigneten Azokomponenten walkechte Beizenfarbstoffe erhalten werden. In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang XXXI, 1898, S. 2599, ist zwar die Acetylierung von o-p-Diaminophenol beschrieben worden; aus dieser Veröffentlichung ist es aber nicht bekannt, daß man durch Anwendung bestimmter Bedingungen die Acetylierung so leiten kann, daß die o-Aminogruppe freibleibt. Die in den Patentschriften 109609 und 129000 beschriebenen Verfahren zur Monoacetylierung von 1·4-Naphthylendiaminsulfosäure bzw. der Acetylierung von Monoamino-säuren der Benzol- und Naphthalinreihe, sowie von hydroxylfreien Diaminosäuren der Benzolreihe lassen keinen sicheren Schluß auf das Verhalten des in diesen Patentschriften nicht erwähnten Diaminophenols und seiner Derivate zu; es war nicht vorauszusehen, daß die im

Verhältnis zur Molekulargröße der Sulfo- gruppe viel kleinere Hydroxylgruppe denselben schützenden Einfluß auf die benachbarte Aminogruppe ausüben würde als die Sulfo- gruppe.

Beispielsweise gelingt es, die 4-Acetylamino-6-aminophenol-2-sulfosäure durch partielle Acetylierung der o-p-Diaminophenol-o-sulfosäure mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid darzustellen. Die auf solche Weise erhaltene Aminosäure ist identisch mit derjenigen, welche man aus 4-Amino-6-nitrophenol-2-sulfosäure durch Acidylieren der Aminogruppe und Reduktion der Nitrogruppe erhält, wodurch der Beweis erbracht ist, daß bei der Monoacetylierung der o-p-Diaminophenolsulfosäure die p-ständige Aminogruppe vom Säurerest bevorzugt wird.

Beispiel 1.

Eine wäßrige Lösung von 22,6 Teilen 2·4-diaminophenol-6-sulfosaurem Natron wird unter kräftigem Rühren bei etwa 45° mit 10,2 Teilen Essigsäureanhydrid versetzt. Man läßt noch etwa eine halbe Stunde bei der angegebenen Temperatur rühren und versetzt, zweckmäßig nach vorherigem Abkühlen, mit Salzsäure bis zur mineral-sauren Reaktion. Die schwer lösliche Acetyldiaminophenolsulfosäure fällt in Kriställchen aus. Sie bildet eine leicht lösliche gelbe Diazoverbindung.

Dieselbe Acetyldiaminosäure bildet sich auch beim Behandeln einer Lösung des Chlorhydrats der 2·4-Diaminophenolsulfosäure in der Wärme mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. Die Monoacetyldiaminosäure fällt dann sofort aus.

Analoge Verbindungen, bei welchen die Sulfo- gruppe nicht vorhanden oder durch andere

Gruppen ersetzt sind, lassen sich in analoger Weise gewinnen. So entsteht das aus o-Nitrop-aminophenol durch Acetylierung und Reduktion darstellbare p-Acetylamino-o-aminophenol auch durch partielle Acetylierung des o-p-Diaminophenols.

Beispiel 2.

Eine wäßrige Lösung von 197 Teilen 2·4-Diaminophenoldichlorhydrat wird bei 50° mit einer Lösung von 280 g kristall. Natriumacetat und unmittelbar danach mit 102 Teilen Essigsäureanhydrid versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich der größere Teil des 4-Acetylamino-2-aminophenols kristallinisch aus, wenn die Lösungen konzentriert verwendet werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Seine Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich und von goldgelber Farbe, läßt sich jedoch nur sehr schwierig zu Azokörpern verkuppeln. Ähnlich verhält sich 6-Chlor-2·4-diaminophenol, jedoch scheidet man das 4-Acetamino-6-chlor-2-aminophenol am besten als Chlorhydrat ab durch Übersättigen der Acetylierungsflüssigkeit mit Salzsäure; man erhält dann das Chlorhydrat der Monoacetylverbindung.

Beispiel 3.

241 Teile 2·4-Diaminophenol-6-carbonsäuredichlorhydrat (Diaminosalicylsäure) werden in Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit so viel Natronlauge versetzt, daß eine Lösung des Natronsalzes entsteht, ohne Überschuß von Natronlauge. Der Eintritt der alkal. Reaktion zeigt an, wenn dieser Punkt erreicht ist. Man bringt die Lösung auf etwa 45° und versetzt sie unter kräftigem Rühren mit 102 Teilen Essigsäureanhydrid. Es tritt Temperatur-

erhöhung ein. Die Lösung bleibt zunächst klar; erst nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Kristallen. Man kühlt die Lösung und versetzt sie mit Salzsäure bis zur deutlich mineral-sauren Reaktion. Die in kaltem Wasser schwer lösliche 4-Acetamino-2-aminophenol-6-carbonsäure scheidet sich sofort ab; sie besitzt einen Schmelzpunkt von 218°.

In ähnlicher Weise läßt sich aus Diaminosalicylsäure und Benzoylchlorid die Benzoylverbindung herstellen. Diese Verbindung schmilzt bei 221°.

Selbstverständlich kann an Stelle des Acetylrestes ein anderer Säurerest treten (z. B. Benzoyl, Phtalyl usw.), insofern das Säureanhydrid oder -chlorid in der beschriebenen Weise einwirkt.

Beispiel 4.

Eine wäßrige Lösung von 197 Teilen 2·4-Diaminophenoldichlorhydrat wird bei etwa 50° zunächst mit einer Lösung von 280 Teilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt, darauf 150 Teile fein verteiltes Phtalsäureanhydrid eingetragen und längere Zeit gerührt. Das schwer lösliche 4-Phtalylamino-2-aminophenol scheidet sich aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Acidylamin-o-aminophenolen und deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man o-p-Diaminophenol und seine Derivate in neutraler oder saurer wäßriger Lösung mit der berechneten Menge acidylierender Mittel behandelt.

Vergl. D. R. P. 163185, s. S. 136, sowie D. R. P. 156564, 162069.

No. 158532. (F. 17910). KL. 12q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung einer Tetrazophenolsulfosäure.

Vom 20. August 1903.

Ausgelegt den 27. Oktober 1904. — Erteilt den 16. Januar 1905.

Im Patent 78834 ist eine m-Phenylendiamindisulfosäure beschrieben und erwähnt, daß sie sich diazotieren und tetrazotieren lasse; es fehlt aber eine nähere Angabe über das dabei zu befolgende Verfahren.

Es wurde nun gefunden, daß die genannte m-Phenylendiamindisulfosäure nur unter bestimmten Bedingungen tetrazotiert werden kann, ohne daß gleichzeitig ein Vesuvinfarbstoff entsteht, und zwar entsteht dann nicht, wie man erwarten konnte, die der Phenylendiamindisulfosäure entsprechende Tetrazobenzoldisulfosäure,

sondern vielmehr eine Tetrazophenolsulfosäure.

Bei der Reaktion findet somit Austausch einer Sulfogruppe gegen Hydroxyl statt, wie es schon ähnlich in anderen Fällen — von Bamberger (Ber. 27, S. 679), Gaeß und Ammelburg (Ber. 27, 2211), Meldola und Streatfield (Journ. of ch. Soc. 1895, p. 909) beobachtet und auch durch die Verfahren der Patentschriften 141750 und 148085 bekannt geworden ist.

Um die Bildung des Vesuvinfarbstoffs zu

vermeiden und eine gute Ausbeute an Tetrazophenolsulfosäure zu erhalten, muß man in der Weise verfahren, daß man eine größere Menge Nitrit anwendet, als bei normaler Tetrazotierung notwendig wäre.

Die günstige Wirkungsweise des Nitritüberschusses findet ihre Erklärung darin, daß die intermediär entstehende Tetrazodisulfosäure spontan schweflige Säure abspaltet, daß diese salpetrige Säure verbraucht und deshalb ein Überschuß über die bei normaler Tetrazotierung erforderlichen 2 Mol. Nitrit notwendig wird, um die Bildung der Tetrazophenolsulfosäure vollständig zu machen.

Die entstehende Tetrazophenolsulfosäure ist wegen ihrer genetischen Beziehungen zu der m-Phenylendiamindisulfosäure jedenfalls verschieden von der im Patent 148085 beschriebenen 2·6-Tetrazophenol-4-sulfosäure.

Beispiel 1.

26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure werden mit 10,7 kg Soda in Wasser gelöst und 17,0 kg Nitrit zugesetzt. Die etwa 15° warme ungefähr 4- bis 5prozentige Lösung läßt man bei gewöhnlicher Temperatur langsam einlaufen unter die Oberfläche einer etwa 15° warmen Mischung von 80 kg Salzsäure von 20° Bé. und etwa 400 l Wasser. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich gegen das Ende des Ein-

laufens hin wenig dunkler, und es scheidet sich die Tetrazophenolsulfosäure in gelben Kriställchen aus, teilweise bleibt sie gelöst. Nach etwa einstündigem Rühren ist die Umsetzung beendet.

Beispiel 2.

26,8 kg m-Phenylendiamindisulfosäure werden mit 10,7 kg Soda gelöst zu einer etwa 2 bis 3 prozentigen Lösung und darauf 80 kg Salzsäure von 20° Bé. zugesetzt. Bei einer Temperatur von etwa 15° gibt man hierauf unter kräftigem Umrühren auf einmal hinzu eine Lösung von 17 kg Nitrit. Nach kurzer Zeit kristallisiert Tetrazophenolsulfosäure in kleinen Kristallen aus der gelben Lösung aus.

Die neue Tetrazophenolsulfosäure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Tetrazophenolsulfosäure, darin bestehend, daß man die durch Sulfurieren von m-Phenylendiamin erhaltene Disulfosäure des Patentes 78834 mit einer mehr als 2 Molekülen salpetriger Säure entsprechenden Menge von Nitrit behandelt.

Fr. P. 339004 vom 27. August 1903 (enthält gleichzeitig die Kombination der Tetrazoverbindung mit β -Naphthol).

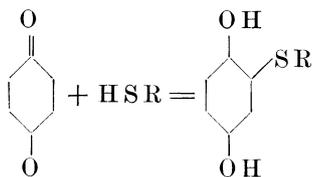
No. 175070. (B. 40082.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten.

Vom 26. Mai 1905.

Ausgelegt den 26. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß bei der Behandlung von p-Chinonen mit Verbindungen der allgemeinen Formel $H \cdot S \cdot R$, welche nachstehend kurzweg „Schwefelungsmittel“ genannt werden und worin R ein Säureradikal bedeutet, eine Umsetzung im Sinne der Gleichung



erfolgt.

Die so entstehenden monothiosubstituierten Hydrochinone gehen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln in die entsprechenden Chinone über. Diese können alsdann mit einem zweiten

Molekül des Schwefelungsmittels reagieren unter Bildung eines dithiosubstituierten Hydrochinons, welches abermals zum entsprechenden Chinon oxydiert und von neuem mit dem Schwefelungsmittel behandelt werden kann usw. Es ist auf diese Weise möglich, sämtliche im Hydrochinon bzw. dessen Derivaten enthaltene Wasserstoffatome durch schwefelhaltige Reste zu ersetzen.

Da die Chinone selbst als Oxydationsmittel zu wirken vermögen, hat man es je nach Anordnung der Versuchsbedingungen und Auswahl der Mengenverhältnisse zwischen Chinonen und Schwefelungsmitteln zumeist in der Hand, als Endprodukt entweder einfach oder mehrfach thiosubstituierte Hydrochinone bzw. Chinone zu erhalten.

Häufig erfolgt bei diesen Reaktionen die Bildung mehrerer ortsisomerer Verbindungen,

und es läßt sich je nach den Arbeitsbedingungen die eine oder die andere derselben als Hauptprodukt oder ausschließlich gewinnen.

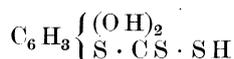
Als Chinone können bei dem vorliegenden Verfahren die p-Chinone selbst und deren Chlorsubstitutionsprodukte sowie die gemäß der unten beschriebenen Arbeitsweise darstellbaren Thioderivate Anwendung finden.

In besonders glatter Weise haben die mono-, di- und trichlorierten Chinone in dem vorliegenden Verfahren zu entsprechenden Thioderivaten geführt, was um so weniger vorauszusehen war, als durch die acidifizierende Wirkung der Chinonsauerstoffe bekanntlich die Chloratome leicht beweglich werden, so daß im Verlauf der Reaktion mit Schwefelungsmitteln ihre teilweise oder vollständige Abspaltung bezw. ein Ersatz durch S-R-Reste zu gewärtigen gewesen wäre.

Als Schwefelungsmittel der allgemeinen Formel $H \cdot S \cdot R$ sind insbesondere Thioschwefelsäure, Monothiocarbonsäuren, Xanthogensäure und Rhodanwasserstoffsäure verwendbar.

Die mittelst dieser Schwefelungsmittel erhaltenen Thioderivate können wie die Aminodimethylanilinthiosulfosäure durch Verseifung bezw. Reduktion in die zugehörigen Mercaptane übergeführt werden, welche sich leicht in entsprechende Disulfide umwandeln lassen und sich mit einem Molekül Chinon zu Dihydrochinonmonosulfiden vereinigen lassen.

Auch Trithiokohlensäure läßt sich als Schwefelungsmittel anwenden; in diesem Fall führt die Reaktion gleich zu derartigen Sulfiden, indem voraussichtlich intermediäre Verbindungen der Formel



entstehen.

Selbstverständlich kann man nach dem vorstehenden Verfahren auch Polythioderivate darstellen, welche gleichzeitig mehrere verschiedene Thioreste enthalten, z. B. ein Hydrochinon, welches durch einen Thioschwefelsäure- und einen Monothiocarbonsäurerest substituiert ist usw.; ebenso lassen sich gemischte Disulfide und gemischte Sulfide darstellen.

In bezug auf die Verwendung von Thioschwefelsäure ist zu bemerken, daß in der Patentschrift 120560, Kl. 22d, andeutungsweise eine Dithiosulfosäure des Hydrochinons bereits erwähnt ist. Diese soll erhalten werden durch Oxydation eines Gemisches von Hydrochinon und 2 Molekülen Thioschwefelsäure oder unter teilweisem oder gänzlichem Fortlassen des Oxydationsmittels durch Verwendung der dem Hydrochinon entsprechenden Menge Chinon. Nähere Angaben fehlen, da es nicht gelang, das Reaktionsprodukt seiner sehr großen Lös-

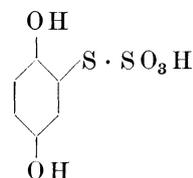
lichkeit wegen in genügend reinem Zustand zu isolieren; es ist mit den im nachfolgenden beschriebenen isomeren Dithiosulfosäuren nicht identisch.

Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Thioderivate sind mannigfacher Anwendung fähig und insbesondere zum Aufbau von Farbstoffen verwendbar.

Beispiel 1.

Hydrochinon- und Chinon-monothiosulfosäure.

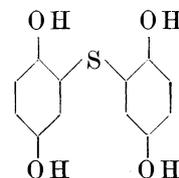
43,2 Teile Chinon (= $\frac{4}{10}$ Mol.) werden in 150 Teilen Eisessig gelöst, und die noch 40 bis 50° warme Lösung wird in eine Lösung von 150 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 99,2 Teile) in 200 Teilen Wasser einfließen gelassen, derart, daß die Temperatur des Gemisches 10° nicht übersteigt. Nach kurzem Rühren wird die klare und fast farblose Flüssigkeit mit Chlorkalium gesättigt und das sich ausscheidende weiße Kaliumsalz der Hydrochinonmonothiosulfosäure



nach etwa 2 Stunden abgenutscht, mit Chlorkaliumlösung gewaschen und getrocknet.

Es bildet ein farbloses, kristallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser, schwer in Spiritus löst.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Säure, zweckmäßig unter Zusatz von Äther, erhält man das entsprechende Mercaptan in Form von farblosen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 119 bis 120°. Dieses liefert bei Behandlung seines Mononatriumsalzes mit z. B. Jod das entsprechende Disulfid vom Schmelzpunkt 183°; bringt man molekulare Mengen von Mercaptan und Chinon unter Benutzung eines indifferenten Lösungsmittels in Reaktion, so entsteht das Dihydrochinonmonosulfid



Es bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 227 bis 229°.

Zur Darstellung des der Hydrochinonthiosulfosäure entsprechenden Chinons werden 13 Teile ($1/20$ Mol.) hydrochinonmonothiosulfosaures Kalium in 95 Teilen verdünnter Schwefelsäure (welche 98 g H_2SO_4 in 400 ccm gelöst enthält) suspendiert und mit einer Lösung von 4,9 Teilen Kaliumbichromat in 30 Teilen Wasser bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur versetzt.

Die Hydrochinonmonothiosulfosäure geht rasch in Lösung, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich die Chinonmonothiosulfosäure in Form ihres Kaliumsalzes in gelbroten, derben Kristallen fast vollständig aus; sie wird abgesaugt und mit Spiritus und Äther gewaschen.

Beispiel 2.

Hydrochinon- und Chinon-dithiosulfosäuren.

Eine Lösung von 43,2 Teilen Chinon (= $4/10$ Mol.) in 320 Teilen Eisessig wird bei 25 bis 30° versetzt mit einer Lösung von 110 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 99,2) in 150 Teilen Wasser. Die farblose Reaktionslage wird mit etwa 50 Teilen Wasser verdünnt und dann mit etwa 50 Teilen Chlorkalium versetzt. Das nach mehrstündigem Rühren unter Eiskühlung abgeschiedene Kaliumsalz der α -Hydrochinondithiosulfosäure löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Spiritus.

Bei der Reduktion entsteht das entsprechende Dimerkaptan in Form von farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 192° .

Eine isomere β -Hydrochinondithiosulfosäure erhält man in folgender Weise:

12,9 Teile ($1/20$ Mol.) chinonmonothiosulfosaures Kalium werden in 60 Teilen Wasser von 65 bis 70° gelöst, 5 Teile Eisessig zugesetzt, und die Lösung wird in eine Auflösung von 14 Teilen Natriumthiosulfat (berechnet 12,4) in 30 Teilen Wasser bei etwa 10° eingetroppt.

Auf Chlorkaliumzusatz scheidet sich das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der β -Hydrochinondithiosulfosäure aus, welches aus heißem Wasser umkristallisiert feine weiße Nadeln darstellt.

Das entsprechende Dimerkaptan stellt ein hellgelbliches Kristallpulver dar, aus welchem man durch Umkristallisieren aus Äther und Chloroform weiße Nadelchen erhält, die bei etwa 163 bis 166° schmelzen.

Bei der Behandlung des Dinatriumsalzes mit 2 Atom Jod erhält man ein gelbes, hochschmelzendes, kristallisiertes Pulver. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Kochen der Dithiosulfosäure mit Mineralsäure.

Die beiden Hydrochinondithiosulfosäuren gehen bei der Oxydation in die entsprechenden

Chinone über. Man kann folgendermaßen verfahren:

In eine Suspension von 41 Teilen ($1/10$ Mol.) β -hydrochinondithiosulfosaures Kaliums in 125 Teilen verdünnter Schwefelsäure (98 g H_2SO_4 in 400 ccm enthaltend) läßt man bei etwa 10° eine Lösung von 9,8 Teilen Kaliumbichromat in 70 Teilen Wasser ziemlich rasch einfließen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der Chinondithiosulfosäure in feinen, orange gelben Nadeln ab.

Beispiel 3.

Hydrochinontetrathiosulfosäure.

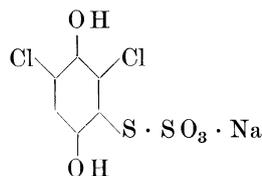
Die Hydrochinontetrathiosulfosäure ist das Endprodukt der Einwirkung überschüssigen Thiosulfats auf Hydrochinon bzw. Chinon bei Gegenwart genügender Mengen Oxydationsmittel.

Man verfährt z. B. folgendermaßen: Zu einer Lösung von 11 Teilen ($1/10$ Mol.) Hydrochinon in etwa 300 Teilen 20 prozentiger Essigsäure gibt man bei 0° gleichzeitig konzentriert wäßrige Lösungen von 28 Teilen (berechnet 26,7) Chromsäure und 100 Teilen ($4/10$ Mol.) Thiosulfat. Die nach Verschwinden der gelben Farbe der Chromsäure entstandene bräunliche Lösung scheidet beim Versetzen mit so viel Kalilauge, daß eben Rotfärbung eintritt, einen voluminösen Kristallbrei aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann und weiße, verfilzte Nadeln bildet, die sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösen.

Beispiel 4.

2·6-Dichlorhydrochinon und 2·6-Dichlorchinonmonothiosulfosäure.

In eine Lösung von 180 Teilen (1 Mol.) 2·6-Dichlorchinon in 1500 Teilen Eisessig läßt man bei 5 bis 10° unter Rühren eine Lösung von 250 Teilen (1 Mol.) Natriumthiosulfat in der gleichen Menge Wasser einlaufen. Das gebildete monothiosulfosaure Natrium



scheidet sich in feinen, gelbweißen Nadeln ab, welche selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung entsteht das bei 171 bis 172° schmelzende Merkaptan, welches mit einer molekularen Menge 2·6-Dichlorchinon das entsprechende Monosulfid liefert.

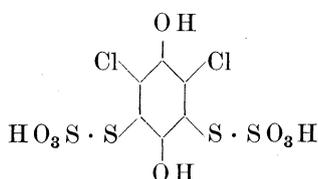
Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht die 2·6-Dichlorhydrochinonmonothiosulfosäure in das entsprechende Chinonderivat über.

Ihr Natronsalz — gelbe, glänzende Blättchen — ist in kaltem Wasser ziemlich schwer mit orange gelber Farbe löslich.

Beispiel 5.

2·6-Dichlorhydrochinon- und 2·6-Dichlorchinondithiosulfosäure.

Beim Behandeln der Dichlorchinonmonothiosulfosäure mit Thiosulfat entsteht je nach den Bedingungen Dichlorhydrochinondithiosulfosäure



oder ein Gemisch derselben mit Hydrochinontetrathiosulfosäure; zur Darstellung der ersteren kann man folgendermaßen verfahren:

16 Teile 2·6-dichlorchinonmonothiosulfosaures Natron ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden mit 100 Teilen Eisessig angerieben und dann dazu auf einmal 30 Teile (berechnet 24,8) Natriumthiosulfat in der gleichen Menge Wasser gelöst zugegeben. Aus der so erhaltenen fast farblosen Lösung scheidet sich mit Chlorkalium das Kaliumsalz der gebildeten Dithiosulfosäure ab. Bei der Reduktion entsteht das entsprechende Merkaptan vom Schmelzpunkt 215° . Durch Oxydation geht die 2·6-Dichlorhydrochinondithiosulfosäure in das entsprechende Chinonderivat über. Unter anderen Arbeitsbedingungen erhält man Gemische der beschriebenen Dithiosulfosäure mit Tetrathiosulfosäure.

Ein Gemisch der 2·6-Dichlorhydrochinonmono- und -dithiosulfosäure erhält man auf folgende Weise, wobei das Chinon zum Teil als Oxydationsmittel wirksam ist:

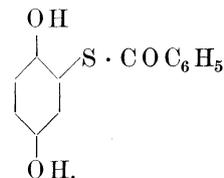
Zu einer Suspension von 36 Teilen 2·6-Dichlorchinon in 160 Teilen Wasser, 320 Teilen Eis und 185 Teilen Salzsäure von 19° B \acute{e} . läßt man eine Lösung von 66 Teilen Natriumthiosulfat in 70 Teilen Wasser innerhalb mehrerer Stunden bei 0 bis 5° zutropfen. Salzt man mit Chlorkalium aus, so bestehen die ersten Fraktionen im wesentlichen aus dithiosulfosaurem Kalium. In Lösung bleibt im wesentlichen die Monothiosulfosäure.

Analog, wie in dem vorstehenden Beispiel beschrieben, verfährt man bei Verwendung des Monochlor- und des Trichlorchinons. Ersteres liefert zwei isomere Monochlorhydrochinon-

monothiosulfosäuren, welche zu den entsprechenden Chinonen oxydierbar sind und alsdann bei erneuter Einwirkung von Thiosulfat eine und dieselbe Dithiosulfosäure liefern. Aus dem Trichlorchinon entstehen neben der Monothiosulfosäure anscheinend leicht Polythiosulfosäurederivate.

Beispiel 6.

Benzoylhydrochinonmerkaptan



21,6 Teile ($\frac{1}{5}$ Mol.) Benzochinon werden in Ätherlösung (300 Teile) mit 27,6 Teilen ($\frac{1}{5}$ Mol.) Thiobenzoësäure in 50 Teilen Äther versetzt.

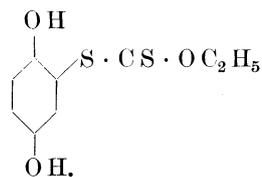
Es scheiden sich bald weiße Kristallkrusten des Thiobenzoats ab, welches, aus Aceton umkristallisiert, bei 158 bis 159° schmilzt.

Bei der Benzoylierung des so erhaltenen Produkts entsteht das bei 116 bis 118° schmelzende Tribenzoylmerkaptan, welches man auch aus dem durch Reduktion der Thiosulfosäure dargestellten Merkaptan bei der Benzoylierung erhält.

Analog verfährt man zur Darstellung der entsprechenden Acetylverbindung, welche bisher nicht kristallisiert erhalten wurde.

Beispiel 7.

Hydrochinonxanthogenat

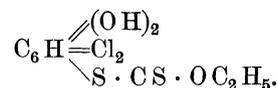


Zu einer Lösung von 5,4 Teilen ($\frac{1}{20}$ Mol.) Benzochinon in 40 Teilen Äther gibt man unter Kühlung 24 Teile 25prozentige Essigsäure und die äquimolekulare Menge einer wäßrigen Lösung von Kaliumxanthogenat (8 Teile in 50 Teilen Wasser) hinzu.

Die fast farblose ätherische Lösung wird mit Bikarbonat von überschüssiger Essigsäure befreit und liefert beim Abdampfen das Xanthogenat als schwach grünliches Kristallpulver vom ungefähren Schmelzpunkt 75 bis 79° . Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) in Siedehitze geht die Verbindung leicht in eine Substanz vom Schmelzpunkt 148 bis

149° über, welche sich durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Hydrochinonmonomerkaptan umwandeln läßt; dasselbe Merkaptan erhält man unter Bildung von Xanthogenamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Xanthogenat.

Analog verfährt man zur Darstellung des 2·6-Dichlorhydrochinonxanthogenats von der Formel



Auch hier entsteht beim Verseifen z. B. durch andauerndes Erhitzen mit Salzsäure das entsprechende Merkaptan.

Beispiel 8.

Einwirkungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure auf Chinone.

Durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Chinone entstehen vermutlich primär die Rhodanhydrochinone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{SCN}$, die aber sekundär, wie dies für derartige Rhodanide bekannt ist (vergl. A. Hantzsch, Ann. 249 [1889], S. 7 ff.), durch Wasseranlagerung in die entsprechenden Thiokarbaminat übergehen.

216 Teile ($\frac{2}{10}$ Mol.) Benzochinon werden in 200 Teilen Eisessig gelöst, zur kalten Lösung 29 Teile Salzsäure von 23° Bé. gemischt und sofort eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Rhodankalium in wäßriger Lösung zugesetzt. Nach etwa 1½ stündigem Rühren bei 0 bis 5° wird mit 1000 Teilen Eis vermischt und der nach Abstumpfen mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion ausgefallene Niederschlag sofort abgesaugt, gut mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; er stellt ein weißes, in Wasser fast unlösliches kristallinisches Pulver dar, welches bei 152° schmilzt, in Äther, Alkohol leicht,

schwer in Toluol löslich ist. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz leicht löslich; sie wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Natriumacetat wieder gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man zunächst eine Verbindung vom Schmelzpunkt 167 bis 170°, die bei längerer Einwirkung von Säure in Hydrochinonmerkaptan übergeht.

Beispiel 9.

Einwirkung von Trithiokohlensäure auf Benzochinon.

Eine 7,7 Teilen Na_2CS_3 entsprechende Menge einer verdünnten, mit Eis gekühlten Lösung von Natriumtrithiokarbonat wird mit einer Auflösung von 10 Teilen Benzochinon in 160 Teilen Äther und 6 Teilen Eisessig (entsprechend der in dem Natriumtrithiokarbonat enthaltenen Menge Natrium) unter Schütteln versetzt. Die braune Mischung hellt sich bald auf, und die Ätherschicht liefert nach dem Entsäuern mit Bikarbonat und Verdampfen eine harte, gelbliche Kristallmasse, die sich beim Verreiben mit wenig Äther in ein ganz weißes Kristallpulver verwandelt, und welche das entsprechende Dihydrochinonmonosulfid darstellt.

Analog dem Chinon verhält sich das 2·5- und das 2·6-Dichlorchinon gegen Trithiokohlensäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thioderivaten des Hydrochinons sowie dessen Chlorsubstitutionsprodukten, welche die Gruppe — S·R (wobei R ein Säureradikal bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten bzw. der entsprechenden Sulfide, darin bestehend, daß man die betreffenden p-Chinone mit Verbindungen der Formel $\text{H} \cdot \text{S} \cdot \text{R}$ behandelt, mit Ausnahme des Falles, daß, gemäß den Angaben der Patentschrift 120560, unmittelbar 2 Moleküle Thioschwefelsäure auf 1 Molekül Benzochinon zur Einwirkung gelangen.

No. 166181. (M. 25804.) KL. 12 o. DR. CARL METTLER IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester.

Vom 16. Juli 1904.

Ausgelegt den 10. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Gattermann hat das Verhalten aromatischer Nitroester gegenüber Wasserstoff, der in stark schwefelsaurer Lösung an Platin-kathoden abgeschieden wird, studiert und be-

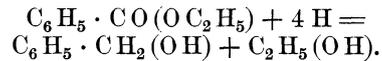
obachtet, daß sich dabei die Reduktion ausschließlich auf die Überführung der Nitrogruppe in die Aminogruppe beschränkt, während die Carboxylgruppe völlig intakt bleibt; so be-

schreibt er in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 27 (1894), 1934 die Umwandlung von Nitrobenzoesäuremethylester zu Aminosalicylsäuremethylester.

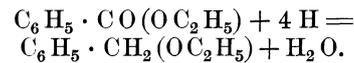
Im Gegensatz dazu wurde gefunden, daß es gelingt, aromatische Ester an der Carboxylgruppe zu reduzieren und sauerstoffärmere Verbindungen zu gewinnen, wenn man unter ähnlichen Bedingungen arbeitet, wie sie wiederholt bei der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen eingehalten worden sind; z. B. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 33 (1900), 2210 und Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. 8, S. 783 bis 788. Es ist also erforderlich, als Kathodenmaterial ein Metall zu wählen, das besonders hohe kathodische Überspannung aufweist; als solches hat sich besonders Blei bewährt. Es ist vorteilhaft, für die Ester ein Lösungsmittel zu verwenden, das zugleich befähigt ist, den Strom zu leiten. Als solches kommt in Betracht konzentrierte Schwefelsäure, die mit Wasser, Alkohol oder Eisessig verdünnt werden kann; an deren Stelle kann eine wäßrige alkoholische Phosphorsäure-

lösung oder eine wäßrige alkoholische Salzsäurelösung Verwendung finden, schließlich kann eine derartige Reduktion auch in alkalischer oder neutraler Lösung durchgeführt werden, wobei eine wäßrige Lösung, welche den Elektrolyten enthält, mit der zur Lösung des Esters nötigen Menge Alkohol versetzt wird.

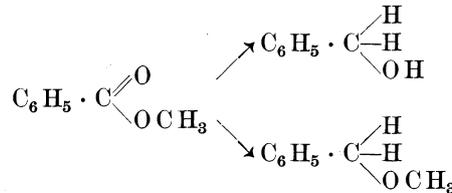
Arbeitet man in saurer Lösung und reduziert beispielsweise den Benzoesäureäthylester, so ist nach genügender Stromzufuhr aller Ester verschwunden, und man erhält an dessen Stelle in annähernd quantitativer Ausbeute ein neues Reaktionsprodukt, das teilweise aus Benzylalkohol besteht nach folgender Gleichung:



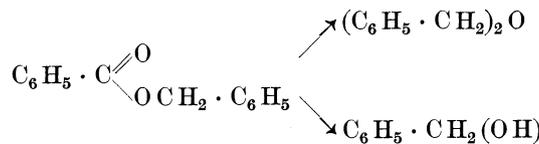
Daneben tritt noch eine andere Verbindung auf, nämlich ein Derivat des Benzylalkohols, der Benzyläthyläther vom Sp. 185°, der sich im Sinne folgender Gleichung gebildet hat:



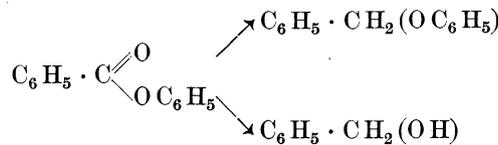
In ähnlicher Weise wird gebildet: aus Benzoesäuremethylester Benzylalkohol und Benzylmethyläther (Sp. 168°)



aus Benzoesäurebenzylester Benzyläther (Sp. 296°) und Benzylalkohol

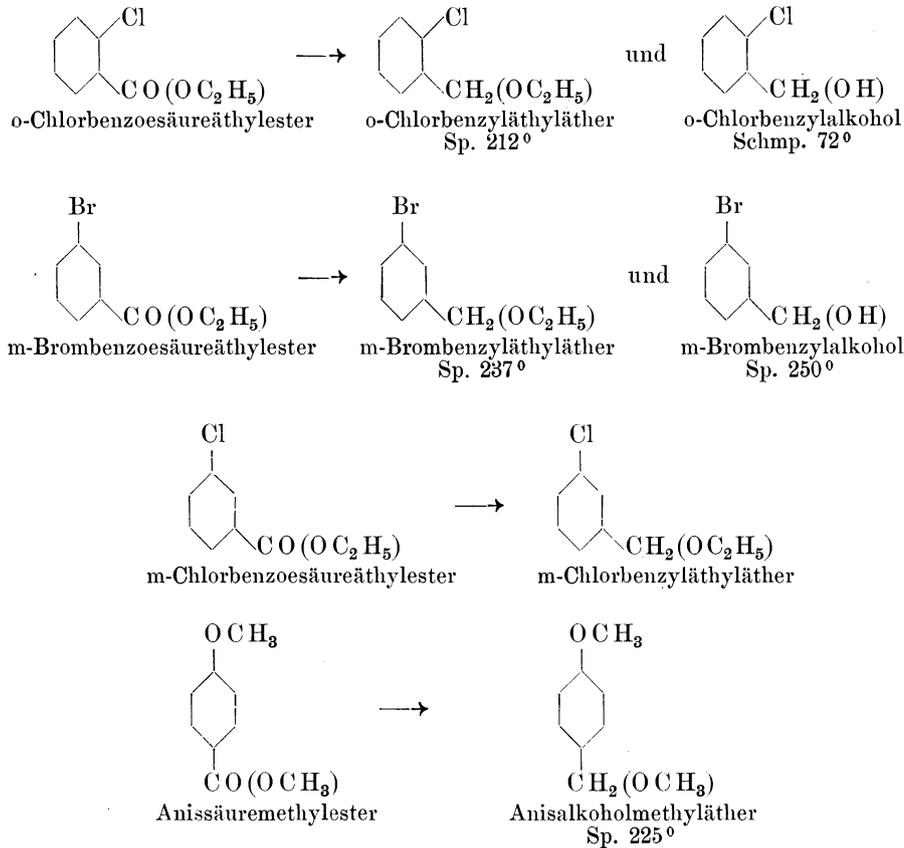


aus Benzoesäurephenylester Benzylphenyläther (Schmp. 39°) und Benzylalkohol



Ein solcher Reaktionsverlauf ist nicht bloß auf die verschiedenen Benzoesäureester beschränkt, sondern es handelt sich um eine neue allgemeine Klassenreaktion aromatischer Ester. Sie wird namentlich dadurch wertvoll, daß sie auch für kernsubstituierte aromatische Ester

Gültigkeit hat; so wird bei Verwendung von halogensubstituierten Benzoesäureestern das Halogen nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern dieser wirkt ausschließlich reduzierend auf die Carboxylgruppe. So erhält man aus:



Was nun das Mengenverhältnis von Äther und Alkohol betrifft, so hängt dieses von einer ganzen Reihe von Umständen ab, besonders spielt die Konstitution eine wichtige Rolle. So wird aus Benzoesäuremethylester, wenn man nach den unter Beispiel 1 angegebenen Bedingungen arbeitet, vorwiegend Alkohol gebildet (2 Teile Alkohol, 1 Teil Äther), während aus Benzoesäureäthylester unter analogen Verhältnissen vorwiegend Äther entsteht (1 Teil Alkohol, 2 Teile Äther). Bei der Reduktion des Benzoesäurephenylesters wird als Hauptprodukt Äther erhalten (Beispiel 2); Alkohol entsteht nur in minimalen Mengen. Ebenso tritt die Ätherbildung bei den halogensubstituierten Verbindungen in den Vordergrund, so wird z. B. der m-Chlorbenzoesäureäthylester ausschließlich zu m-Chlorbenzyläthyläther reduziert.

Die Reduktion der Ester kann auch in alkalischer Lösung ausgeführt werden, es entstehen dabei Alkohole.

Durch passende Oxydationsmittel sind die Äther wie die Alkohole leicht in Aldehyde überführbar und diese bilden ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Farbenindustrie, für Triphenylmethanfarbstoffe und künstlichen Indigo. Manche von den Reduktionsprodukten der aromatischen Ester zeichnen sich durch

angenehmen Geruch aus und können in der Parfümerie Verwendung finden.

Beispiel 1.

Der Kathodenraum eines Elektrolysierapparates wird mit einer Lösung von folgender Zusammensetzung gefüllt: 300 g Benzoesäureäthylester, 350 g konzentrierte Schwefelsäure, 600 g Sprit, 96 prozent., 100 g Wasser. (An Stelle von Wasser kann man natürlich eine dementsprechend verdünnte Schwefelsäurelösung verwenden.)

Der durch eine Tonzelle getrennte Anodenraum enthält mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Die Kathode besteht aus reinem Bleiblech, das zweckmäßig nach Tafels Vorschrift (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 33 [1900], 2215) präpariert wird. Als Anode wird reines Blei verwendet. Man sendet durch die Flüssigkeit einen Strom von 7 Ampere pro 100 qcm Kathodenoberfläche, doch kann die Stromstärke ohne Nachteil wesentlich variiert werden. Die Temperatur wird durch Kühlung zwischen 20 und 30° (C) gehalten. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, so neutralisiert man die Kathodenflüssigkeit mit etwa 30 prozent. Natronlauge. Es scheiden sich zwei Schichten aus, von denen die obere aus Alkohol

und den Reduktionsprodukten des Benzoessäure-äthylesters besteht. Man trennt, destilliert und fraktioniert; es siedet der Benzyläthyläther bei 184°, der Benzylalkohol bei 205°.

Beispiel 2.

Die Anordnung des Bades ist dieselbe wie bei Beispiel 1. Man bringt in den Kathodenraum eines Elektrolysierapparates: 150 g Benzoessäurephenolester, 300 g konzentrierter Schwefelsäure, 1200 g Sprit, 96 Prozent. Der Ester bleibt in der Kälte ungelöst, es ist deshalb nötig, die Kathodenflüssigkeit während der Operation in gelindem Sieden (60 bis 80°) zu erhalten. Man arbeitet auch hier mit einer präparierten Bleikathode und sendet einen Strom von 10 Ampere pro 100 qcm durch die Flüssigkeit. Wenn die Reduktion beendet ist, verdünnt man (die Kathodenflüssigkeit) mit Wasser und läßt erkalten, das ausgefallte Öl erstarrt bald zu einem Kristallbrei. Man filtriert ab und erhält so das Hauptprodukt, den Benzylphenyläther vom Schmp. 39° in reiner Form. Will man die geringe Menge Benzylalkohol gewinnen, so versetzt man mit überschüssiger Natronlauge und äthert aus. Man dunstet ab und destilliert; es geht bei 206° Benzylalkohol über, die höher siedenden Bestandteile enthalten eine unbedeutende Menge von Benzylphenyläther, der in der Vorlage erstarrt (Schmp. 39°).

Beispiel 3.

Unter ähnlichen Bedingungen wie bei 1 wird eine Kathodenflüssigkeit von folgender Zusammensetzung: 170 g m-Brombenzoessäure-äthylester, 300 g konzentrierter Schwefelsäure, 500 g Sprit, 96 Prozent., an einer Bleikathode mit Hilfe des elektrischen Stromes reduziert; schon während der Elektrolyse scheidet sich das Reaktionsprodukt größtenteils am Boden des Kathodenraumes als Öl ab. Es wird abgelassen und destilliert; zwischen 235 bis 239° destilliert der m-Brombenzyläthyläther, bei 250° geht eine geringe Menge m-Brombenzylalkohol über.

Beispiel 4.

Es werden: 300 g Benzoessäurebenzylester, 600 g konzentrierter Schwefelsäure, 1800 g Sprit elektrolytisch reduziert unter Bedingungen, wie sie aus Beispiel 1, 2 und 3 bekannt sind. Nach beendeter Reduktion neutralisiert man mit Baryumcarbonat, filtriert ab und dunstet den Alkohol weg. Das zurückbleibende Öl läßt sich durch fraktionierte Destillation leicht in seine beiden Bestandteile, Benzylalkohol (Sp. 206°) und Benzyläther (Sp. 296°) zerlegen.

Beispiel 5.

In den Kathodenraum eines Elektrolysierapparates bringt man eine Lösung von: 100 g Benzoessäureäthylester, 600 g 30 Prozentige wäßrige Ammoniaklösung, 600 g Sprit. Der durch eine Tonzelle getrennte Anodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfatlösung. Kathode und Anode bestehen aus reinem Blei. Unter Kühlung wird elektrolysiert mit einer Stromstärke von 6 Ampere pro 100 qcm Kathodenoberfläche. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, destilliert man den Alkohol ab, säuert an; es scheidet sich Benzylalkohol größtenteils ab; er wird abgehoben und destilliert (195 bis 205°).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester, dadurch gekennzeichnet, daß man diese unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert.

A. P. 815193. F. P. 348951 vom 28. Oktober 1904. E. P. 14316 vom 11. Juli 1905.

Für das vorstehende wie für das nachfolgende (Zusatz-)Patent vergl. die ausführlichen Untersuchungen von C. Mettler, Ber. 37, 3692; 38, 1745; 39, 2933.

No. 177490. (M. 26428.) KL. 12 o. DR. CARL METTLER IN MÜNCHEN.

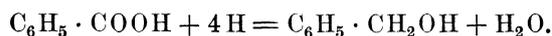
Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole durch elektrolytische Reduktion aromatischer Säuren.

Zusatz zum Patente 166181 vom 16. Juli 1904.

Vom 18. November 1904.

Ausgelegt den 25. Juni 1906. — Erteilt den 31. Oktober 1906.

Gemäß dem Hauptpatent 166181 gelingt es, aromatische Ester durch Reduktion in aromatische Alkohole zu verwandeln, wenn man die Reduktion unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung durchführt. Es wurde nun gefunden, daß eine analoge Reaktion eintritt, wenn man statt von den Estern von den freien Carbonsäuren direkt ausgeht. Die Reaktion vollzieht sich hierbei nach folgender Gleichung:



Der Erfinder hatte allerdings schon in der dem Hauptpatent entsprechenden Vorveröffentlichung in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft 27, S. 3692 die Anwendung von freien Säuren zur Ausführung der Reaktion in Erwägung gezogen, jedoch in der genannten Arbeit zum Ausdruck gebracht, daß sich die freien Säuren nicht gut eignen, so daß zweckmäßig an Stelle der freien Säuren aromatische Ester gewählt werden. Auch andere auf dem gleichen Gebiet tätige Fachleute äußerten sich in gleicher Weise. So z. B. wird in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft 37, S. 3187 angeführt, daß wohl Malonsäureester und Bernsteinsäureester durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff reduziert werden, nicht aber die freien Säuren. Der Grund, warum eine analoge Reaktion, wie sie für die Ester von Säuren eintritt, nicht für die Säuren selbst stattfindet, liegt vor allem an der Schwerlöslichkeit der Säuren. Versucht man beispielsweise Benzoessäure unter analogen Bedingungen, wie dies Tafel für die Oxalsäure eingehend beschrieben hat (Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 37, S. 3187), mittelst des elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs zu reduzieren, so tritt Benzylalkohol nicht einmal spurenweise auf. Aus diesem Grunde erwähnt auch Tafel, daß von den organischen Säuren nur die Oxalsäure reduzierbar sei, und so benutzt er zu diesen Reduktionen in der aromatischen Reihe ausschließlich die Ester. Die gleichen Mißerfolge veranlaßten den Erfinder zu der Äußerung, daß es zweckmäßig sei, an Stelle der freien Säuren die Ester zu verwenden.

Dem Übelstand der Schwerlöslichkeit der Säuren, z. B. der Benzoessäure, war anscheinend nun dadurch abzuhelfen, daß man die aroma-

tische Säure durch wäßriges Alkali in Lösung brachte und die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung durchführte. Allein hierbei bildet sich zum Unterschied von den Angaben des Hauptpatentes (Reduktion des Benzoessäureesters zu Benzylalkohol in ammoniakalischer Lösung) Benzylalkohol nicht einmal in Spuren; es entstehen ausschließlich unangenehm riechende hydrierte Benzoessäuren.

Nicht viel aussichtsvoller erschien es, die Reduktion in saurer Lösung vorzunehmen. Die Verwendung von siedender wäßriger Schwefelsäure erschien deshalb nicht angezeigt, da hinlänglich bekannt ist, daß viele aromatische Alkohole schon bei gewöhnlicher Temperatur durch konzentrierte Schwefelsäure verändert (verharzt) werden. Zudem ist die Löslichkeit der Halogenbenzoessäure, auch bei Siedhitze, in wäßriger Schwefelsäure so gering, daß sich schwerlich eine Reduktion mit Erfolg hätte durchführen lassen.

Die Verwendung von alkoholischer Schwefelsäure — wie sie nunmehr als zweckmäßig erkannt wurde — war deshalb nicht naheliegend, weil unter solchen Bedingungen leicht Esterbildung eintritt.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß schon versucht wurde, Säuren, z. B. Benzoessäuren, in der Weise zu reduzieren, daß man diese mit fein gepulvertem Kohlenstoff unter hohem Druck zu Elektroden zusammenpreßte und mit Hilfe des elektrischen Stromes eine Reduktionswirkung versuchte. Eine solche gelang auch, führte aber nicht zu den Alkoholen, sondern lediglich zu Aldehyden. Ferner sei erwähnt, daß es auch schon gelungen war, Benzoessäure direkt in Benzylalkohol überzuführen. Hermann (Ann. der Chemie 132, 76 [1864]) hatte bereits vor Jahrzehnten beobachtet, daß Benzoessäure in schwach saurer Lösung mittelst Natriumamalgam in Benzylalkohol umgewandelt werden könne. Jedoch die dabei entstandenen Ausbeuten sind schlecht und daneben entstehen hydrierte Säuren in beträchtlicher Menge. Es war daher zu erwarten, daß, falls sich das Natriumamalgam durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff ersetzen ließe, eine ganz analoge Erscheinung auftreten würde. Im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen wurde nun festgestellt, daß es gelingt, aromatische Säuren

durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff ausschließlich in die entsprechenden Alkohole umzuwandeln, wenn die Säuren in so hinreichendem Maße gelöst sind, daß sie überhaupt durch den elektrolytisch abgeschiedenen nascenten Wasserstoff in einer technisch verwertbaren Weise angegriffen werden. Praktisch läßt sich dieses Ziel am leichtesten bei Verwendung von wäßriger alkoholischer Schwefelsäure erreichen, wenn man unter Bedingungen arbeitet, unter denen Esterbildung nicht eintritt.

Gegenüber dem Verfahren des Hauptpatentes hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, daß man von den leichter zugänglichen Säuren ausgeht und ausschließlich zu Alkoholen gelangt. Bei Überführung der so erhaltenen Alkohole in Aldehyde würde, wenn man auf die Menge des Ausgangsmaterials zurückrechnet, eine geringere Menge von Oxydationsmitteln und demgemäß geringe Arbeit nötig sein, als wenn man von den Estern ausgeht.

Beispiel 1.

In den Kathodenraum eines Elektrolysierapparates bringt man eine Lösung von 200 g Benzoesäure, 300 g konzentrierte Schwefelsäure, 700 g Sprit. Weitere 200 g Benzoesäure werden im Verlaufe der Reduktion eingetragen.

Als Kathode dient auch hier eine präparierte Bleikathode. Als Anode wird reines Blei verwendet. Der Anodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure. Man verwendet einen Strom von 6 bis 12 Ampere pro 100 qcm Kathodenoberfläche. Die Temperatur wird durch Wasserkühlung auf 20 bis 30° gehalten. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, unterbricht man. Die Kathodenflüssigkeit wird durch Natronlauge neutralisiert und der entstandene Alkohol der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen. Es geht in quantitativer Ausbeute bei 201° reiner Benzylalkohol über.

Dasselbe günstige Resultat wird erzielt, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von 300 g konzentrierter Schwefelsäure, 350 g Sprit und 350 g Wasser zur Lösung der Benzoesäure benutzt und die Reduktion unter analogen Bedingungen, wie oben angegeben, durchführt, jedoch eine Temperatur von 50 bis 60° innehält.

Beispiel 2.

Der Kathodenraum eines durch Diaphragma geteilten elektrolytischen Apparates wird mit einer Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung beschickt: 200 g p-Oxybenzoesäure, 300 ccm Schwefelsäure, 700 ccm Alkohol.

Kathode und Anode bestehen aus reinem Blei, letztere taucht in 30 prozentige Schwefelsäure. Die kathodische Stromdichte soll

10 Ampere pro 100 qcm Oberfläche betragen. Nachdem etwa das zwei- bis dreifache der theoretischen Strommenge durchgegangen ist, wird unterbrochen. Zur Isolierung des entstandenen p-Oxybenzylalkohols wird die Reduktionsflüssigkeit mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der zur Lösung verwendete Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und aus dem Rückstand das Reaktionsprodukt durch Äther ausgezogen. Schmelzpunkt des gewonnenen p-Oxybenzylalkohols 110°.

Beispiel 3.

Die Reduktion der m-Oxybenzoesäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die der p-Oxybenzoesäure. Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit geschieht ebenfalls wie bei Beispiel 2. Schmelzpunkt des gewonnenen m-Oxybenzylalkohols 73°.

Beispiel 4.

Die Reduktion der 3, 5-Dichlorsalicylsäure erfolgt unter denselben Bedingungen wie die der p-Oxybenzoesäure. Nach beendeter Stromzufuhr wird mit Wasser verdünnt, es scheidet sich 3, 5-Dichlorsaligenin vom Schmelzpunkt etwa 80° in kristallinischer Form ab.

Beispiel 5.

Der Kathodenraum wird mit einer Lösung von 50 g Anthranilsäure in 1000 ccm 15 prozentiger Schwefelsäure gefüllt. Die Bedingungen der Elektrolyse sind die gleichen wie bei obigen Beispielen. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit soll 30° nicht übersteigen. Nach beendeter Stromzufuhr wird mit festem Ammoniumkarbonat alkalisch gemacht und von ausgeschiedenem Harz abfiltriert. Das Filtrat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt der gebildete o-Aminobenzylalkohol als rasch erstarrendes Öl; durch einmaliges Umkristallisieren aus niedrig siedendem Ligroin gewinnt man ihn völlig rein vom Schmelzpunkt 84°.

Beispiel 6.

100 g m-Nitrobenzoesäure, gelöst in 1 l 30 prozentiger alkoholischer Schwefelsäure, werden, wie in den obigen Beispielen, der kathodischen Reduktion unterworfen. Die Temperatur wird zweckmäßig auf etwa 40° gehalten. Nach Zufuhr von etwa 300 Amperestunden wird die Reduktionsflüssigkeit mit Ammoniumcarbonat alkalisch gemacht, dann mit Ammoniumsulfat gesättigt und öfters ausgeäthert. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten ein bald erstarrendes Öl, welches durch Umkristallisieren den m-Aminobenzyl-

alkohol in weißen Kristallnadeln liefert. Schmelzpunkt 97°.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 166181 geschützten Verfahrens zur Darstellung aromatischer Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß

man an Stelle der Ester die freien aromatischen Säuren in saurer Lösung unter Anwendung von Kathoden mit hoher Überspannung elektrolytisch reduziert.

Zusatz zu Fr. P. 348951 vom 14. Oktober 1905.
E. P. 18674 vom 15. September 1905.

PATENTANMELDUNG B. 26363. KL. 12 o.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Gewinnung von p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd.

Zusatz zur Anmeldung B. 25225.

Vom 5. August 1899.

Ausgelegt den 1. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Anmeldung B. 25225 IV/12 o geschützten Verfahrens zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Ge-

winnung von p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd an Stelle von o-Nitrotoluol hier p-Chlor-o-nitrotoluol der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure bei Temperaturen von über 100° unterwirft.

No. 174238. (F. 17660.) KL. 12 o. **FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.**

Verfahren zur Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Zusatz zum Patente 158609 vom 18. Februar 1902.

Vom 4. Juni 1903.

Ausgelegt den 26. März 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Durch das Patent 158609 ist ein Verfahren geschützt, nach welchem sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Cerverbindungen vorteilhaft oxydieren lassen. Bei weiterer Ausarbeitung dieses Verfahrens hat sich nun gezeigt, daß danach auch Kohlenwasserstoffgruppen in substituierten Kohlenwasserstoffen oxydiert werden können. Man gelangt auf diese Weise zu den entsprechenden substituierten Oxydationsprodukten.

Daß sich auch Kohlenwasserstoffreste von im Kern substituierten Kohlenwasserstoffen mit Cerverbindungen erfolgreich oxydieren lassen, war nicht vorauszusehen, da bekanntlich durch Eintritt von Substituenten die Oxydation vielfach erschwert wird oder zur Bildung wertloser Produkte Veranlassung gibt.

Die Ausführung des Verfahrens ist im übrigen ähnlich wie im Hauptpatent beschrieben.

Beispiel 1.

Um o-Chlortoluol zu o-Chlorbenzaldehyd zu oxydieren, bringt man beispielsweise in ein Gefäß mit Rührwerk Schwefelsäure von 60 bis 65 pCt und pro Liter Schwefelsäure etwa 40 g o-Chlortoluol. Man erwärmt auf etwa 50° und trägt fein gepulvertes technisches Cerdioxyd (erhalten durch Glühen der bei der Glühstrumpffabrikation abfallenden cerreichen Nebenprodukte) in kleinen Portionen derart ein, daß immer lebhaftere Entfärbung des Cerdioxyds stattfindet. Dabei steigert man die Temperatur langsam bis etwa 90°. Es bildet sich schließlich eine weiße breiige Masse aus Cerosulfat, aus welcher neben unverändertem Ausgangsmaterial die Reaktionsprodukte o-Chlorbenzaldehyd und geringe Mengen o-Chlorbenzoesäure in bekannter Weise gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt etwa 66 pCt der Theorie.

Ähnlich wie o-Chlortoluol läßt sich auch o- und p-Nitrotoluol oxydieren, doch verläuft die Reaktion hierbei weniger glatt und führt leicht zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren. Man verwendet beispielsweise Schwefelsäure von 60 bis 70 pCt und trägt das mehlfine Cerdioxyd bei etwa 80 bis 85° unter kräftigem Rühren ein. Die Reaktionsprodukte Nitrobenzoesäure neben den entsprechenden Aldehyden werden in üblicher Weise isoliert.

Beispiel 2.

In eine schwefelsaure Lösung von Anthracendisulfosäure (Gemenge aus α - und β -Anthracendisulfosäure, erhalten durch Sulfurierung von Anthracen) trägt man die für die Anthrachinonsulfosäure berechnete Menge Cerisulfat ein. Es findet sofort und bei gewöhnlicher Temperatur Oxydation statt. Man erkennt das Ende

der Reaktion daran, daß eine Probe beim Verdünnen die den Anthracendisulfosäuren eigentümliche Reaktion nicht mehr zeigt. Die erhaltenen Anthrachinonsulfosäuren werden in bekannter Weise auf Alizarinfarbstoffe verarbeitet.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158609 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kohlenwasserstoffe hier deren Kernsubstitutionsprodukte mit Cerverbindungen in saurer Lösung behandelt, zum Zweck, nicht substituierte Kohlenwasserstoffreste zu oxydieren.

Die Verwendung von Vanadiumsalzen bei elektrolytischen Oxydationsprozessen ist von der gleichen Firma in Fr. P. 345701 vom 19. August 1904 beschrieben.

No. 179589. (B. 25255.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure.

Vom 30. Juli 1899.

Ausgelegt den 30. Juli 1903. — Erteilt den 12. November 1906.

Aus der Patentschrift 101221¹² ist es bekannt, daß man bei Methylderivaten des Benzols die Seitenkette durch Oxydation mit Mangan-superoxyd in saurer Lösung zur Aldehydgruppe oxydieren kann. Gemäß genannter Patentschrift soll die Bildung von Carbonsäure fast ganz vermieden werden, wenn bei der Reaktion ein großer Überschuß der CH_3 -Verbindung gegenwärtig ist. Weiterhin soll, während Toluol, Xylol usw. leicht oxydierbar seien, die Oxydation von o-Nitrotoluol für die Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd schwieriger verlaufen. Tatsächlich entstehen aus o-Nitrotoluol nach den in genannter Patentschrift als die vorteilhaft vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen, d. i. bei einer Temperatur von etwa 40 bzw. 25° (Beispiel 1 und 2) höchstens Spuren von o-Nitrobenzaldehyd.

Es wurde nun gefunden, daß im Gegensatz zu den Angaben bei jener Patentschrift die Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette mittelst Braunstein und Schwefelsäure sehr leicht verläuft und sowohl zu o-Nitrobenzaldehyd als auch, selbst bei einem Überschuß von o-Nitrotoluol, zur Carbonsäure führt, wenn man bei einer wesentlich höheren,

über 100° liegenden Temperatur, vorzugsweise in geschlossenen Gefäßen arbeitet. Man hat es hierbei durch Abänderung der Konzentration der angewendeten Schwefelsäure vollkommen in der Hand, entweder o-Nitrobenzaldehyd oder o-Nitrobenzoesäure als Hauptprodukt zu erhalten; bei Anwendung schwächerer Säure entsteht vorwiegend erstere, mit stärkerer Säure vorwiegend letztere Verbindung.

Die Anwendung geschlossener Gefäße ist notwendig im Fall der Verwendung dünnerer Säure, damit letztere über ihren Siedepunkt hinaus auf die Reaktionstemperatur erhitzt werden kann, und sie empfiehlt sich auch im Fall der Verwendung stärkerer Schwefelsäure wegen der Verdünnung, die durch das bei der Reaktion gebildete Wasser erfolgt. Man kann aber auch im letzteren Fall durch Nachfließenlassen konzentrierter Säure der eintretenden Verdünnung entgegenwirken. Das zu verwendende Druckgefäß ist zweckmäßig ausgebleit, mit Rührwerk und Manometer versehen und trägt ein Druckentlastungsventil, um die bei der Reaktion entstehenden Gase bei einem gewünschten Drucke abblasen zu können.

1. Beispiel für die Darstellung von Nitrobenzaldehyd als Hauptprodukt.

100 Gewichtsteile Nitrotoluol werden mit 1000 Gewichtsteilen Schwefelsäure 30 bis 40° Bé. und 200 Gewichtsteilen feingepulvertem Braunstein in einem Druckkessel oben bezeichneter Art während 2 bis 3 Stunden auf 140 bis 165° C erhitzt, wobei der Druck im Kessel so gehalten wird, daß er ungefähr 10 Atm. nicht überschreitet. Nach beendeter Reaktion läßt man das Oxydationsgemisch vom suspendierten Braunstein abklären, trennt alsdann das oben aufschwimmende Öl von der darunter befindlichen sauren Flüssigkeit, wäscht es mit Wasser und mit Sodalösung, so daß ihm die als Nebenprodukt in geringen Mengen gebildete o-Nitrobenzoesäure entzogen wird, und schüttelt das so behandelte Öl mit Natriumbisulfit in der Kälte aus, wobei o-Nitrobenzaldehyd in Lösung geht und in bekannter Weise, zweckmäßig durch Zusatz von Alkalien, abgeschieden und in nahezu reinem Zustande gewonnen wird.

2. Beispiel für die Darstellung von o-Nitrobenzoesäure als Hauptprodukt.

Ersetzt man im Beispiel 1 die angegebene Menge Schwefelsäure 30 bis 40° Bé. durch eine entsprechende Menge solcher von 50 bis 60° Bé. und erhitzt zweckmäßig nur auf 135 bis 145° C, wobei man wiederum im Druckgefäß arbeitet und etwa entstehenden zu hohen

Druck durch ein Ventil in regulierbarer Weise entfernt, so erhält man nach Aufarbeitung des Öles in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise eine große Menge o-Nitrobenzoesäure neben einer kleineren Menge o-Nitrobenzaldehyd.

Man kann im Verfahren dieses Beispiels das Arbeiten in geschlossenen Gefäßen umgehen und unter gewöhnlichem Druck am Rückflußkühler arbeiten, wenn man die durch die Reaktion abnehmende Konzentration der Schwefelsäure durch Zufluß einer stärkeren Säure ausgleicht.

Durch das vorliegende Verfahren gelingt es, o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitrobenzoesäure in so großer Ausbeute zu erhalten, daß die Überführung dieser Produkte in Indigo in bekannter Art lohnend wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Oxydation von o-Nitrotoluol in der Seitenkette unter Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von über 100° unter eventueller Anwendung von Druck vorgenommen wird, und zwar

- a) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzaldehyd durch Verwendung einer Schwefelsäure von etwa 30 bis 45° Bé,
- b) unter vorwiegender Bildung von o-Nitrobenzoesäure durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure von etwa 45 bis 60° Bé.

No. 175295. (B. 34910.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder deren Derivaten.

Vom 30. Juli 1903.

Ausgelegt den 4. Mai 1905. — Erteilt den 23. Juli 1906.

Gemäß Patent 163813, Klasse 12 n, wird Mangansuperoxydsulfat beispielsweise leicht gewonnen, wenn man Mangansulfat in mäßig konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit elektrolytischem Sauerstoff behandelt, bis die zunächst entstehende rote Lösung (bezw. der Niederschlag) von Mangansulfat in eine braune Lösung umgewandelt ist und starke Sauerstoffentwicklung beginnt.

Es wurde nun gefunden, daß das Mangansuperoxydsulfat in saurer Lösung wie eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure die Fähigkeit besitzt, Seitenketten (Methylgruppen oder substituierte Methylgruppen) aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate zur Aldehydgruppe zu oxydieren, daß es

aber hierzu in weit höherem Maße als jenes Oxydationsmittel geeignet ist. Das Verfahren ist einer allgemeinen Anwendung fähig; so liefert Toluol bei der Behandlung mit Mangansuperoxydsulfat in sehr guter Ausbeute Benzaldehyd; analog verhalten sich die Homologen des Toluols, sowie dessen Substitutionsprodukte, ferner Benzylalkohol und dessen Ester usw.

Bei energischerer Oxydation, z. B. bei Anwendung höherer Temperatur und genügender Mengen des Oxydationsmittels, erhält man die entsprechenden Carbonsäuren, eventuell im Gemisch mit den Aldehyden.

Die Wirkung des Mangansuperoxydsulfats bei diesen Oxydationen ist eine wesentlich

andersartige als diejenige von Braunstein und Schwefelsäure, indem sie unter Bedingungen schon sehr energisch erfolgt, unter welchen das letztere Oxydationsmittel noch kaum wirksam ist.

Daß das Mangansuperoxydsulfat für eine derartige Reduktion verwendbar sein würde, war nicht vorauszusehen, da durch dieses energisch wirkende Mittel ebensowohl eine völlige Verbrennung der organischen Substanz — wie solche z. B. durch Übermangansäure erfolgt — hätte eintreten können.

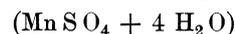
Die technische Bedeutung des Verfahrens gegenüber der Verwendung von Braunstein und Schwefelsäure beruht unter anderem darauf, daß die Oxydation in befriedigender Weise erfolgt, indem z. B. bei der Oxydation von *o*-Nitrotoluol etwa die doppelte Ausbeute erhalten wird, wie bei der bisher gebräuchlichen Verwendung von Braunstein und mäßig konzentrierter Schwefelsäure. Vor allem kann man bei niedrigerer Temperatur oxydieren, was besonders auch für die substituierten Methylgruppen von Wichtigkeit ist, indem man auch bei diesen, unter beträchtlicher Abkürzung der Oxydationsdauer, bessere Ausbeuten erhält als bei Verwendung von Übermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Ein weiterer Vorzug des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß man die nach der Oxydation erhaltene Mangansulfatschwefelsäure leicht wieder z. B. durch elektrolytische Oxydation zu Mangansuperoxydsulfat verarbeiten kann. Indem bei der für die Herstellung des Mangansuperoxydsulfats günstigsten Temperatur regneriert und darauf bei der für die Oxydation der Methyl- usw. Gruppen vorteilhaftesten Temperatur oxydiert wird, erreicht man eine möglichst vollkommene Ausnützung des Sauerstoffs. Dagegen war bei der seitherigen Oxydationsmethode mit Braunstein und Schwefelsäure eine Regeneration des Braunsteins meist nicht lohnend.

Außer durch Braunstein und Schwefelsäure hat man Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe auch mittelst Braunstein und rauchender Schwefelsäure (französische Patentschrift 320621) oder durch Elektrolyse bei Gegenwart von Mangansalzen (Patent 117129) oxydiert. Bei keinem dieser Verfahren entsteht indes intermediär Mangansuperoxydsulfat. Werden Braunstein und rauchende Schwefelsäure gemäß den Angaben der französischen Patentschrift, aber unter Weglassen des zu oxydierenden Körpers aufeinander zur Einwirkung gebracht, so ergibt die Analyse des in der Schwefelsäure gelösten Mangansalzes ein Verhältnis von Mangan zu Sauerstoff, welches dem Oxyd entspricht. Ebenso liefert das Verfahren des Patentes 117129 ohne Zufügung einer zu oxydierenden Substanz, aber mit der

mehrfachen der zur Bildung von Mangansuperoxydsulfat erforderlichen Menge Strom ausgeführt, gemäß Analyse das Mangan in seiner Oxydstufe. Bei Gegenwart einer organischen Substanz läßt sich überhaupt keine höhere Oxydationsstufe als diejenige des Oxyduls nachweisen.

Beispiel 1.

Man stellt Mangansuperoxydsulfat derart dar, daß man 600 Teile Mangansulfat

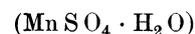


in 2900 Teilen Schwefelsäure von 45° Bé. elektrolytisch oxydiert. Zu diesem Zweck verwendet man eine Bleianode und arbeitet mit Diaphragma bei einer Temperatur von z. B. 50 bis 60° C und einer Anodenstromdichte von 5 bis 16 Ampere pro qdm. Die nach genügend langer Elektrolyse gewonnene Lösung, welche etwa 12 bis 15 pCt Mangansuperoxydsulfat enthält, läßt man langsam innerhalb 4 bis 5 Stunden in 500 Teile *o*-Nitrotoluol bei einer Temperatur von 50 bis 60° C unter starkem Umrühren einfließen. Man steigert alsdann die Temperatur auf 100 bis 110°. Nach eingetretener Entfärbung hebt man entweder das Öl ab oder destilliert den gebildeten *o*-Nitrobenzaldehyd und das überschüssige Nitrotoluol im Wasserdampfstrom ab, zweckmäßig so, daß die Schwefelsäure hierbei ihre Konzentration beibehält, und isoliert aus dem abgehobenen Öl bezw. Destillat den Aldehyd in bekannter Weise.

Die zurückbleibende schwefelsaure Mangansulfatlösung kann nach der elektrolytischen Oxydation sofort wieder für eine neue Operation Verwendung finden.

Beispiel 2.

169 Gewichtsteile Mangansulfat



werden in 4780 Gewichtsteile Schwefelsäure 55° Bé. eingerührt und dann langsam in der Wärme 250 Gewichtsteile Bleisuperoxyd eingetragen, wodurch Mangansuperoxydsulfat und Bleisulfat entsteht. Zu diesem Oxydationsgemisch gibt man 200 Gewichtsteile *o*-Nitrotoluol und rührt 3 bis 4 Stunden bei 50 bis 60° C. Man steigert alsdann die Temperatur auf 100 bis 110°. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, destilliert man im Wasserdampfstrom ab und isoliert den *o*-Nitrobenzaldehyd in bekannter Weise aus dem Destillat.

Man kann auch so verfahren, daß man das *o*-Nitrotoluol gleich anfangs zugibt und dann erst das Bleisuperoxyd einrührt, wobei ebenfalls zuerst Mangansuperoxydsulfat sich bildet.

Beispiel 3.

Man stellt gemäß Beispiel 1 Mangansuperoxydsulfat dar und läßt dieses in 300 Teile Toluol bei etwa 40 bis 50° C innerhalb 4 Stunden unter gutem Rühren einfließen. Alsdann destilliert man im Wasserdampfstrom ab und trennt das überschüssige Toluol vom entstandenen Benzaldehyd in geeigneter Weise. Benzoesäure entsteht unter diesen Bedingungen nicht, sondern nur eine ganz geringe Menge eines harzartigen Produktes.

Will man Benzoesäure darstellen, so kann man folgendermaßen verfahren:

30 Teile Benzaldehyd werden unter gutem Umrühren in 500 Teile Mangansuperoxydsulfatlösung (von 0,9 pCt akt. Sauerstoff) eingetragen. In der Kälte verläuft die Reaktion äußerst langsam und selbst in einem Dampfbade sind zu ihrer Beendigung mehrere Stunden erforderlich. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Selbstverständlich kann man die Oxydation des Toluols zur Benzoesäure auch in einer Operation ohne intermediäre Isolierung des Aldehyds ausführen.

Beispiel 4.

100 Teile Benzylalkohol werden mit 750 Teilen verdünnter Schwefelsäure (45° Bé.) mittelst eines gut wirkenden Rührers vermischt. In die Emulsion werden dann 570 Teile Mangansuperoxydsulfatlösung (mit 0,70 pCt akt. Sauerstoff) eingetropfelt. Bei einer Temperatur von 40 bis 50° verläuft die Oxydation sehr rasch. Sobald Entfärbung eingetreten ist, kann der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf

übergetrieben werden. Zur Trennung von mitgerissenem Benzylalkohol wird er durch seine Bisulfitverbindung gereinigt. Der nicht angegriffene Benzylalkohol kann fast quantitativ wiedergewonnen werden. Benzoesäure entsteht unter obigen Verhältnissen nur in Spuren.

Beispiel 5.

30 Teile Benzylchlorid werden mit 750 Teilen Schwefelsäure von 45° Bé. verrührt. In die Emulsion trägt man nach und nach 1000 Teile Mangansuperoxydsulfatlösung (von 0,79 pCt akt. Sauerstoff) ein. Bei der Temperatur siedenden Wassers verläuft die Oxydation in 3 bis 4 Stunden. Man erhält neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Gemisch von vorwiegend Benzoesäure neben Benzaldehyd. Ein kleiner Teil des Benzylchlorids geht in harzartige Produkte über. Vermehrt man bei gleichbleibender Menge des Oxydationsmittels diejenige des Benzylchlorids, so nimmt die Ausbeute an Benzaldehyd entsprechend zu.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Oxydationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Methylgruppen oder substituierten Methylgruppen oder von deren Derivaten, darin bestehend, daß man diese Verbindungen mit Mangansuperoxydsulfat behandelt.

A. P. 780404 vom 22. September 1903. Bazlen und Labhardt (Badische Anilin- und Soda-Fabrik).

No. 162322. (B. 34573.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoesäuren.

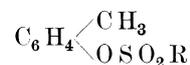
Vom 7. Juni 1903.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. — Erteilt den 19. Juni 1905.

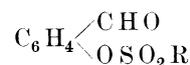
Die Oxydation einer an den Benzolkern gebundenen CH₃-Gruppe zur Aldehydgruppe mittelst Braunstein und Schwefelsäure wurde bis jetzt bei Kohlenwasserstoffen (Toluol und Homologen, Patentschrift 101221), bei Sulfosäuren von Kohlenwasserstoffen (französische Patentschrift 320621) und bei Kresyläthern (Patentschrift 107722) durchgeführt; es sind auf diese Weise also einfache aromatische Aldehyde, Aldehydsulfosäuren und Ätheraldehyde dargestellt worden.

Es wurde nun gefunden, daß auch die

Ester aus den Kresolen und aromatischen Sulfosäuren von der allgemeinen Formel:



durch Braunstein und Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen in die zugehörigen Aldehyde von der Formel:



übergeführt werden.

Diese als Ester von Oxybenzaldehyden und aromatischen Sulfosäuren zu bezeichnenden Körper sind als Ausgangsmaterialien zur Gewinnung technisch wichtiger Produkte wertvoll; auch können aus ihnen durch verseifende Mittel die Oxybenzaldehyde selbst gewonnen werden, wodurch sich ein neues Verfahren zur Darstellung dieser bisher schwer zugänglichen Körper ergibt.

Die erwähnten, zur Oxydation geeigneten

	des o-Kresols	des p-Kresols	des m-Kresols
Benzolsulfosäureester . .	35 bis 36 ⁰	43 ⁰	45 ⁰ ,
p-Toluolsulfosäureester . .	52 ⁰	67 bis 68 ⁰	48 ⁰ ,
o-Toluolsulfosäureester . .	50 bis 51 ⁰	70 bis 71 ⁰	60 ⁰ .

Einige dieser Verbindungen sind bereits beschrieben worden (siehe Zentralblatt 1900, I., S. 543 und Bulletin de la Société chimique de Paris 27 [3], 741 bis 746).

Die daraus durch Oxydation erhaltenen Sulfosäureester der Oxybenzaldehyde, deren Schmelzpunkte die folgende Tabelle angibt, sind niedrig schmelzende, meist gut kristallisierende Verbindungen, welche in Wasser un-

	des Salicyl- aldehyds	des p-Oxybenz- aldehyds	des m-Oxybenz- aldehyds
Benzolsulfosäureester . .	54 bis 55 ⁰	82 ⁰	bisher nur flüssig erhalten
p-Toluolsulfosäureester . .	62 ⁰	73 bis 74 ⁰	66 bis 68 ⁰ ,
o-Toluolsulfosäureester . .	79 bis 80 ⁰	61 bis 62 ⁰	65 bis 66 ⁰ .

Neben den Aldehyden entstehen auch die zugehörigen Carbonsäuren, welche sich der Reaktionsmasse durch Extrahieren mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung entziehen lassen. Es sind dies Körper, welche als die

	der Salicylsäure	der p-Oxybenzoe- säure	der m-Oxybenzoe- säure
Benzolsulfosäureester . .	130 ⁰	170 ⁰	114 bis 116 ⁰ ,
p-Toluolsulfosäureester . .	154 bis 156 ⁰	168 bis 170 ⁰	162 ⁰ ,
o-Toluolsulfosäureester . .	118 bis 120 ⁰	168 bis 170 ⁰	144 bis 146 ⁰ .

Durch verseifende Mittel, z. B. beim Erhitzen mit Natronlauge, erhält man aus ihnen glatt die entsprechenden Oxybenzoesäuren, welche in verschiedener Richtung, z. B. für die Herstellung von Farbstoffen, gewerblich verwendbar sind.

Die Oxydation einer aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden ungesättigten Seitenkette in einem Arylsulfosäureester (p-Toluolsulfosäureester des Eugenols) zur Aldehydgruppe mittelst Mangansuperoxyd und Schwefelsäure ist bereits in der britischen Patentschrift 26625/1901 beschrieben, doch konnten die dort gemachten Angaben keinerlei Anhaltspunkte dafür geben, wie sich die Arylsulfosäureester von Kresolen,

Ester von Kresolen mit aromatischen Sulfosäuren wurden durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid, p-Toluolsulfochlorid oder o-Toluolsulfochlorid auf das in verdünnter wäßriger Natronlauge gelöste Kresol (o-, m- oder p-Kresol) in der Wärme erhalten (Schotten-Baumannsche Methode); es sind niedrig schmelzende, aus Alkohol gut kristallisierende, schwer verseifbare Substanzen; ihre Schmelzpunkte sind folgende:

löslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind, als Aldehyde mit Bisulfit Additionsverbindungen bilden, mit Dimethylanilin und Chlorzink die Leukoverbindungen von Farbstoffen liefern usw.; durch Einwirkung verseifender Mittel, z. B. beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder bei gelinder Wärme, werden sie gespalten und man gelangt so zu den Oxybenzaldehyden selbst.

Sulfosäureester von Oxybenzoesäuren zu bezeichnen sind, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und in Äther leicht löslich sind und folgende Schmelzpunkte besitzen:

welche keine mehrgliedrige ungesättigte Seitenkette, sondern eine Methylgruppe enthalten, bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure verhalten würden. Bekanntlich verläuft nämlich die Oxydation der ungesättigten mehrgliedrigen Seitenkette infolge der Anwesenheit doppelter Bindungen wesentlich leichter als die einer Methylgruppe, und dies ist auch beim Eugenol der Fall, indem hierfür laut genannter englischer Patentschrift bei einer Temperatur von 100⁰ eine Schwefelsäure von 40 pCt genügt, während für die Oxydation der Methylgruppe in den Sulfosäureestern der Kresole bei dieser Temperatur eine Schwefelsäure von 70 bis 80 pCt nötig ist und bei Verwendung einer schwächeren

Säure wesentlich höhere Temperaturen erforderlich sind.

Diese so energische Einwirkung konnte jedoch leicht eine verseifende Spaltung der Sulfosäureester zur Folge haben, wodurch der beabsichtigte Reaktionsverlauf natürlich vereitelt worden wäre. Um so überraschender war daher die Beobachtung, daß die Beständigkeit der Arylsulfosäureester der Kresole sowohl als der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoesäuren unter den für die Oxydation der Methylgruppe nötigen energischen Bedingungen eine genügende ist, um einen glatten Reaktionsverlauf zu ermöglichen.

Beispiel:

Oxydation des Benzolsulfosäure- o-kresolesters.

500 Teile des Esters werden mit 800 Teilen Schwefelsäure von 70 bis 80 pCt Gehalt an H_2SO_4 und 300 Teilen fein gemahlenem Braunstein im Wasserbad unter gutem Rühren langsam erhitzt, wobei anfangs infolge von Selbsterwärmung die Temperatur im Innern etwas über 100° steigt. Nach 4 bis 5 stündigem Rühren im kochenden Wasserbad wird der Kesselinhalt mit etwa 900 Teilen Wasser verdünnt und in der Wärme stehen gelassen, wobei sich die Reaktionsmasse als Öl oben abscheidet. Sie wird durch Abheben von der wäßrigen Schicht und dem Braunsteinschlamm getrennt und mit überschüssiger verdünnter Alkalilösung kalt verrührt. Aus der filtrierten Lösung wird durch Ansäuern der Benzolsulfosäureester der Salicylsäure gefällt. Die ungelöst gebliebene Reaktionsmasse wird sodann mit 250 Teilen Bisulfitlauge von 40° Bé. gut

durchgerührt, wobei der Aldehyd in seine Bisulfitverbindung übergeht. Letztere wird durch Hinzufügen von Wasser in Lösung gebracht und durch Filtrieren oder Abheben vom unveränderten Kresolester getrennt. Aus der filtrierten Bisulfitlösung wird der Benzolsulfosäureester des Salicylaldehyds durch Säuren oder Alkalien als zunächst ölige, bald aber kristallinisch erstarrende Masse gefällt. Er kann nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Der unverändert gebliebene Kresolester kann bei einer neuen Operation Verwendung finden.

Ähnlich verfährt man bei der Oxydation der übrigen Kresolester oder von Gemengen solcher.

Die Konzentration und Menge der Schwefelsäure sowie die Menge des Braunsteins und die Reaktionstemperatur können in gewissen Grenzen variiert werden; eine größere Verdünnung der Säure kann z. B. durch Anwendung einer größeren Menge derselben oder durch Erhöhung der Temperatur ausgeglichen werden und umgekehrt; die besten Bedingungen müssen für jeden einzelnen Fall ermittelt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäureestern der Oxybenzaldehyde und Oxybenzoesäuren, darin bestehend, daß man die Kresolester von Arylsulfosäuren mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt.

A. P. 765597 vom 27. August 1903. Fr. P. 338908 vom 4. Juli 1903.

No. 157573. (F. 18282.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden.

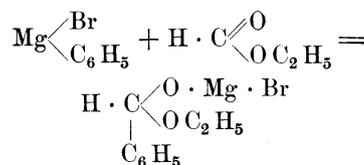
Vom 10. Dezember 1903.

Ausgelegt den 8. September 1904. — Erteilt den 28. November 1904.

Nach Grignard (Compt. rend. de l'acad. des sc. 132, 336) entstehen bei der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Ameisenester sekundäre Alkohole bzw. deren Ameisenester.

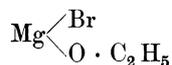
Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich aus den genannten Komponenten auch Aldehyde bilden, wenn man die Reaktionsbedingungen in geeigneter Weise abändert. Während nach Grignard der Ameisenester auf die Magnesiumhalogenalkyle im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen zur Anwendung gelangt, wurde gefunden, daß, wenn man 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl

auf mindestens 2 Moleküle Ameisenester einwirken läßt, Aldehyde erhalten werden. Wahrscheinlich verläuft der Prozeß (z. B. bei Verwendung von Magnesiumbrombenzol) gemäß folgender Gleichung:

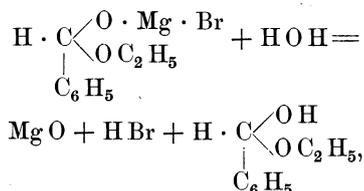


indem zunächst intermediär Additionsprodukte

entstehen, aus denen sich der Benzaldehyd entweder durch einfache Abspaltung von

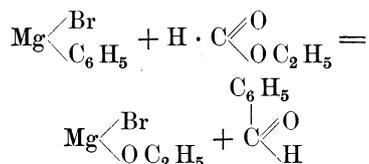


bildet, oder indem das Zwischenprodukt mit Wasser im folgenden Sinne reagiert:



wobei dann das so gebildete Benzaldehydäthylalkoholat sogleich weiter in Äthylalkohol und Benzaldehyd zerfällt.

Möglicherweise verläuft aber der Prozeß auch im Sinne folgender Gleichung:

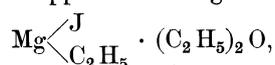


indem dann der Phenylrest direkt an die Stelle des Äthoxyrestes treten würde.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

Zu 24 Teilen Magnesiumspänen, die sich in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Apparate befinden, wird allmählich eine Lösung von 156 Teilen Jodäthyl in 150 Teilen wasserfreiem Äther unter Kühlung zugegeben. Es entsteht so eine ätherische Lösung der Doppelverbindung:

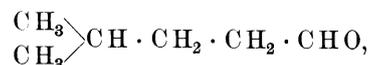


die man darauf unter gutem Rühren langsam in eine stark gekühlte Lösung von 348 Teilen Ameisensäureamylester in 500 Teilen trockenem Äther eintropfen läßt. Das so entstandene Zwischenprodukt wird darauf durch Zusatz von Wasser mit etwas Säure zersetzt, im Scheidetrichter die ätherische Schicht von der wäßrigen getrennt und aus ersterer der Propionaldehyd in bekannter Weise isoliert.

Beispiel 2.

Die in analoger Weise wie im Beispiel 1 beschriebene, aus 151 Teilen Isoamylbromid, 200 Teilen trockenem Äther und 24 Teilen Magnesium hergestellte Doppelverbindung bringt man langsam mit einer Lösung von 222 Teilen Ameisensäureäthylester in 300 Teilen trockenem Äther zur Reaktion und arbeitet, wie in Beispiel 1 erwähnt, auf. Man erhält so eine

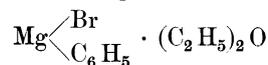
ätherische Lösung des bekannten Isobutylacetaldehydes der Formel:



den man durch fraktionierte Destillation oder in sonst geeigneter Weise isoliert.

Beispiel 3.

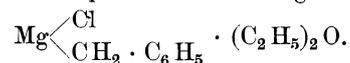
Zu 24 Teilen Magnesiumspänen, welche sich in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Apparate befinden, werden allmählich 157 Teile Brombenzol, verdünnt mit 200 Teilen wasserfreien Äthers, unter Kühlung gefügt. Das Metall löst sich fast völlig zu der bekannten Verbindung:



auf. Die so erhaltene Ätherlösung läßt man nun langsam unter sorgfältigstem Kühlen und Rühren zu 222 Teilen Ameisensäureäthylester, welche mit 300 Teilen absolutem Äther verdünnt sind, laufen und fügt alsbald zerkleinertes Eis und zur völligen Lösung der Magnesiumverbindung etwas Säure hinzu. Äther und wäßrige Lösung werden im Scheidetrichter voneinander getrennt und der Benzaldehyd aus der ätherischen Lösung mit Vorteil durch Schütteln mit Bisulfitlösung oder durch fraktionierte Destillation isoliert.

Beispiel 4.

Man fügt zu 180 Teilen Ameisensäuremethylester, gelöst in 200 Teilen absolutem Äther, die in bekannter Weise aus 24 Teilen Magnesium, 126,5 Teilen Benzylchlorid und 200 Teilen absolutem Äther erhaltene Ätherlösung der komplexen Verbindung:



Hierbei wird beständig gerührt und aufs beste gekühlt. Nach der Zersetzung des entstehenden Zwischenproduktes durch Wasser und etwas Säure wird Phenylacetaldehyd entweder als Bisulfitverbindung oder durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsprodukte abgetrennt.

An Stelle der in den Beispielen genannten Ester der Ameisensäure können auch andere Ameisenester Verwendung finden, desgleichen andere Magnesiumhalogenalkyle als die genannten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, darin bestehend, daß man Magnesiumhalogenalkyle auf Ameisenester einwirken läßt, und zwar indem man auf 1 Molekül Magnesiumhalogenalkyl mindestens 1 Molekül Ameisenester anwendet.

No. 165613. (F. 1938.) KL. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten.

Vom 9. Oktober 1904.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Nach den Angaben der Patentschrift 94504, Kl. 22, soll die 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure durch Kochen des 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyds mit wäßrigen Alkalisulfiten entstehen. Das Verfahren hat sich als technisch unbrauchbar erwiesen, da sich große Mengen von Nebenprodukten, die diazotierbar sind, bei dieser Arbeitsweise bilden.

Es wurde nun gefunden, daß die gewünschte Nitroaldehydsulfosäure sich in fast quantitativer Ausbeute erhalten läßt, wenn man unter Vermeidung der Einwirkung wäßriger Alkalisulfite auf den Nitrochloraldehyd diesen letzteren in alkoholischer bzw. wäßrig-alkoholischer Lösung in Anwesenheit von in der Lösung unlöslich suspendierten Alkalisulfiten erhitzt.

Es entstehen bei diesem Verfahren nur ganz geringe Mengen diazotierbarer Körper.

Beispiel:

Eine etwa 40 prozentige Bisulfitlösung, welche 104 kg Bisulfit enthält, wird durch

Natronlauge eben neutralisiert. Diese Lösung wird in das doppelte Volumquantum von Alkohol einfließen gelassen, so daß sich das Natriumsulfit ausscheidet. Hierzu bringt man 185 kg 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und kocht etwa 24 Stunden am Rückflußkühler. Man filtriert, destilliert den Alkohol ab und erhält so eine Lösung der gewünschten Nitro-Aldehyd-Sulfosäure, aus welcher das Natriumsalz beim Erkalten in gelben Kristallen sich ausscheidet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkoholische bzw. wäßrig-alkoholische Lösung des Aldehyds in Gegenwart von suspendiertem Alkalisulfit erhitzt.

Die Verwendung der Nitrobenzaldehydsulfosäure zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen ist im D. R. P. 175825 beschrieben.

No. 170230. (F. 20269.) KL. 12 q.

DR. PAUL FRIEDLÄNDER UND DR. OSCAR LÖW-BEER IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen.

Vom 27. Mai 1905.

Ausgelegt den 18. Dezember 1905. — Erteilt den 12. März 1906.

Die unmittelbare Überführung der Kresole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schmelzendes Ätzkali (Barth, Liebigs Ann. 154, S. 360), wobei aber infolge der erforderlichen sehr hohen Temperatur der Reaktionsverlauf durchaus kein glatter ist. Sehr viel besser verläuft die Oxydation der Methylgruppen, wenn man zuvor die Hydroxylgruppen der Kresole durch Esterifizierung schützt. So erhielten B. Heymann und W. Koenigs (Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 1886, S. 704) Salicylsäure bzw. p-Oxybenzoesäure in quantitativer Ausbeute durch Oxydation von o- bzw. p-Kresolschwefelsäure-(phosphorsäure-)ester mit alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbade, und in der Patentschrift 80747, Kl. 12,

wird als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Salicylsäure die o-Kresoxacetsäure



aus o-Kresol und Chloressigsäure erhältlich, vorgeschlagen, welche durch schmelzendes Ätznatron schon bei 260 bis 270° zu Salicylsäure oxydiert wird.

Als technische Methoden kommen diese Verfahren nicht in Betracht und sind namentlich bei der Darstellung der wichtigsten der drei Säuren, der Salicylsäure, gegenüber dem Kolbe-Schmidtschen Phenolkohlensäureprozeß wenig vorteilhaft, hauptsächlich wegen der Notwendigkeit, einen kostspieligen Umweg über eigens darzustellende Zwischenprodukte einzuschlagen. Es wurde nun die unerwartete

Beobachtung gemacht, daß die glatte Oxydation von Kresolen zu den entsprechenden Oxy-carbonsäuren (ohne die Verwendung von Kresol-estern) gelingt, wenn man auf Kresolalkalisalze in Gegenwart von überschüssigen Ätzalkalien bei höherer Temperatur Metalloxyde und Superoxyde, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd einwirken läßt.

Beispiel:

10 kg o-Kresol werden in einem eisernen Rührkessel mit 50 kg Ätznatron und 50 kg fein gepulvertem Kupferoxyd unter Zusatz von so viel Wasser erhitzt, daß die Masse bei etwa 230° flüssig wird. Unter lebhaftem Rühren wird bei offenem oder geschlossenem Gefäß auf 260 bis 270° weiter erhitzt, bei welcher Temperatur eine lebhafte Reaktion eintritt, die unter Rotfärbung des Kupferoxyds in wenigen Minuten beendet ist. In der beim Abkühlen fest werdenden Reaktionsmasse befindet sich nun eine dem Kresol äquivalente Menge Salicylsäure, die durch Auflösen (event. nach der Entfernung des meisten Ätznatrons durch wenig Wasser) und Ausfällen mit Säure in bekannter Weise isoliert wird.

Ersetzt man in obigem Beispiel das o-Kresol durch die isomeren m- und p-Verbindungen

oder wendet man deren Gemische an, so werden die entsprechenden m- und p-Oxybenzoesäuren bzw. Mischungen von Oxy-carbonsäuren erhalten. Die angegebene Menge des Ätznatrons kann nach oben wie nach unten geändert werden. An Stelle desselben kann Ätzkali zur Verwendung kommen, oder eine Mischung von Ätzkali und Ätznatron. Das angewendete Kupferoxyd kann ersetzt werden durch die äquivalente Menge Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, wodurch die Reaktionstemperatur eine Erniedrigung auf etwa 250° erfährt, oder durch Eisenoxyd, wobei ein höheres Erhitzen auf etwa 300° erforderlich ist. Die Reaktion kann in offenen Kesseln oder in geschlossenen unter Druck durchgeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxybenzoesäuren aus den entsprechenden Kresolen, darin bestehend, daß man die Kresole mit Metalloxyden bzw. Superoxyden bei Gegenwart überschüssiger Ätzalkalien auf höhere Temperaturen erhitzt.

Vergleiche die ausführlichen Mitteilungen von C. Graebe und H. Kraft, B. 39, 794.

No. 158998. (A. 11015.) Kl. 12 q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure.

Zusatz zum Patente 150323 vom 18. Juni 1903.

Vom 31. Mai 1904.

Ausgelegt den 17. November 1904. — Erteilt den 6. Februar 1905.

Durch das Patent 150 323 ist ein Verfahren zur Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure geschützt worden, welches darin besteht, daß man Salze der o-Chlorbenzoesäure mit Phenol bei Gegenwart von Kupfer oder dessen Salzen kondensiert. Bei der weiteren Bearbeitung dieses Verfahrens wurde gefunden, daß die Reaktion durch die Verwendung des zur Kondensation nötigen Phenols in Form des Alkalisalzes günstig beeinflusst wird, indem eine höhere Ausbeute erzielt wird als ohne Anwendung des Phenolats. Erhitzt man nämlich eine Lösung von äquimolekularen Mengen o-chlorbenzoesäurem Kali und Natriumphenolat in Phenol, so scheidet sich Alkalichlorid ab, jedoch verläuft die Kondensation auch hier rascher bei Zusatz geringer Mengen von Kupfer, und es entsteht das Alkalisalz der Phenyläther-o-carbonsäure.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die Mitbenutzung der Phenolate an Stelle der Phenole allein die Übertragung der Reaktion auf andere Phenole der Benzol- bzw. Naphthalinreihe ermöglicht; so lassen sich z. B. auch das β -Naphthol, das o-Kresol und das p-Kresol in die entsprechenden Aryläther-o-carbonsäuren überführen.

Zur Ausführung der Reaktion verwendet man im allgemeinen äquimolekulare Mengen des betreffenden Phenolats und des Salzes der o-Chlorbenzoesäure; es können jedoch die Mengenverhältnisse sowie die Temperatur, bis zu welcher erhitzt wird, und die Dauer des Erhitzens innerhalb weiter Grenzen geändert werden.

Beispiel 1.

Zu einer Lösung von 3,5 T. Natriumphenolat in 4 T. Phenol setzt man 5 T. o-chlor-

benzoesaures Kali hinzu, trägt in die klare Schmelze bei etwa 120° 0,01 T. Kupferpulver ein und steigert die Temperatur allmählich auf 180 bis 190° . Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse kristallinisch; durch Behandeln mit einem geeigneten Lösungsmittel entzieht man der Schmelze das unverbrauchte Phenol und zersetzt das zurückbleibende Alkalisalz der Phenyläther-o-carbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Wird die so erhaltene Säure einmal aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkristallisiert, so ist sie völlig rein und schmilzt bei 113° ; sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die auf andere Weise dargestellte Säure.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 4,7 T. o-Kresol, 3,8 T. o-Kresolnatrium und 5 T. o-chlorbenzoesaures Kalium wird bei etwa 120° mit 0,01 T. Kupferpulver versetzt und allmählich auf 180 bis 190° so lange erhitzt, bis die Masse fest zu werden beginnt. Man löst die Reaktionsmasse alsdann unter Zusatz von etwas Soda auf, versetzt mit so viel Essigsäure, daß die Lösung gerade schwach sauer reagiert und treibt das unverbrauchte o-Kresol mit Wasserdampf ab. Alsdann wird mit Salzsäure angesäuert, wobei die o-Kresyläther-o-carbonsäure sich ausscheidet. Man reinigt diese durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol. Die Säure scheidet sich in derben, bei 130° schmelzenden Kristallen aus, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin sind.

Beispiel 3.

Ein Gemenge von 4,7 T. p-Kresol, 3,8 T. p-Kresolnatrium und 5 T. o-chlorbenzoesaurem Kalium wird bei 120° zusammengeschmolzen und die Mischung auf Zusatz von 0,01 T. Kupferpulver auf 180 bis 190° erhitzt. Nach beendeter Reaktion löst man die Masse auf Zusatz von etwas Soda in Wasser, entzieht dieser Lösung das unangegriffene p-Kresol durch Ausschütteln mit Äther und fällt die p-Kresyläther-o-carbonsäure durch Zusatz von Säuren aus. Diese wird durch Umkristallisieren aus

einer Benzol-Ligroin-Mischung in schönen Kristallen vom Schmp. 117° erhalten. In Wasser ist die Säure unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Beispiel 4.

Ersetzt man in den vorgenannten Beispielen die angewendeten Phenole bzw. Phenolate durch die entsprechende Menge Guajacol und Guajacolnatrium und verfährt im übrigen wie vorstehend angegeben, so entsteht die bei 112° schmelzende o-Methoxyphenyläther-o-carbonsäure, welche in ihren Eigenschaften den übrigen nach der vorliegenden Methode gewonnenen Aryläther-o-carbonsäuren gleicht.

Beispiel 5.

6,1 T. β -Naphthol, 5 T. β -Naphtholnatrium und 5 T. o-chlorbenzoesaures Kalium werden bei 120° mit 0,01 T. Kupferpulver versetzt und auf etwa 200° erhitzt. Man löst die schwach braun gefärbte Reaktionsmasse in Alkali, fällt aus der filtrierten Lösung das unverbrauchte β -Naphthol mittelst Kohlensäure aus und gewinnt aus dem Filtrat die β -Naphthyläther-o-carbonsäure durch Ausfällen mit Salzsäure. Sie scheidet sich zuerst in öliger Form aus, wird dann aber fest und kristallinisch. Durch Umlösen aus Benzol-Ligroin erhält man die Säure in farblosen, bei 121° schmelzenden Kristallen. Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzol.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 150 323 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Phenyläther-o-carbonsäure, darin bestehend, daß an Stelle des dort verwendeten Phenols hier die Alkalisalze des gewöhnlichen Phenols oder anderer Phenole, in den entsprechenden Phenolen gelöst, unter Zusatz geringer Mengen von Kupfer bzw. Kupfersalzen mit o-Chlorbenzoesäure erhitzt werden.

Fr. P. 347734 vom 8. November 1904.

No. 173523. (G. 20978.) KL. 12q. FRÄULEIN DR. IRMA GOLDBERG IN GENÈVE
UND DR. FRITZ ULLMANN IN CHARLOTTENBURG.

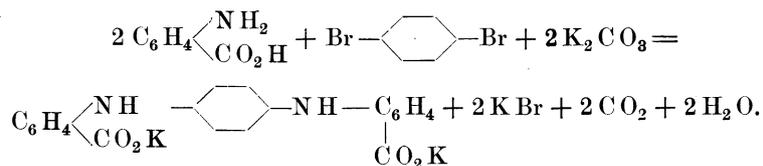
Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren.

Vom 21. Februar 1905.

Ausgelegt den 15. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man leicht zu Arylanthranilsäuren gelangt, wenn man Anthranilsäure mit aromatischen Bromderivaten unter Verwendung von Kupfer als Katalysator behandelt.

Bei Anwendung von p-Dibrombenzol verläuft die Reaktion wie folgt:



Die Kondensation kann durch Erhitzen der Komponenten, zweckmäßig unter Zusatz eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, erfolgen.

Eine derartige katalytische Wirkung des Kupfers hat sich bisher nur bei ortho-Halogenderivaten bzw. ortho-halogenbenzoësauren Salzen ergeben. So ist z. B. in den Patentschriften 145189, 146102, 146950 und 148179 die Einwirkung von ortho-chlor- bzw. ortho-brombenzoësauren Salzen auf Anilin usw. in Gegenwart von Kupfer beschrieben. Es erfolgt in diesem Falle unter der Wirkung des Kupfers der Austritt des betreffenden Halogens unter Bildung von Diphenylaminderivaten usw. Es ist nun in der aromatischen Chemie eine durch zahlreiche Versuchsreihen bestätigte Tatsache, daß in ortho-Halogenstitutionsprodukten das Halogen viel weniger fest gebunden ist als in den entsprechenden meta- und para-Derivaten. Diese Regel bestätigt sich auch bezüglich der Halogenbenzoësauren, denn es vermögen nur die in den obigen Patentschriften genannten ortho-Halogenbenzoësauren das Halogen unter der katalytischen Wirkung des Kupfers auszutauschen, während die entsprechenden Derivate der meta- und para-Reihe sich nicht kondensieren lassen.

Es erscheint demnach dem bisher Bekannten gegenüber die Tatsache durchaus überraschend, daß nicht nur z. B. para-Bromnitrobenzol oder para-Bromanilin, sondern daß auch Monobrombenzol in Gegenwart von Kupfer das Halogen auszutauschen vermögen. Merkwürdig ist es auch, daß das vorliegende Verfahren nur mit Anthranilsäure gelingt und daß nach den bisherigen Versuchen andere Amine unter den gleichen Arbeitsbedingungen negative Resultate ergaben.

Friedlaender. VIII.

Auch gegenüber dem Verfahren, bei welchem durch Erhitzen von Halogenbenzol mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Natronkalk auf höhere Temperatur Diphenylamin-derivate dargestellt werden (Journ. für praktische Chemie N. F., Bd. 48, 1893, S. 454/65), besitzt das vorliegende Verfahren eine eigenartige Wirkung; denn das in der angegebenen Literaturstelle beschriebene Verfahren läßt sich bei niedrigerer Temperatur nicht durchführen, selbst wenn man die Reaktion unter Zusatz von Kupfer vornimmt.

Beispiel 1.

2 Teile Anthranilsäure, 2 Teile Kaliumcarbonat, 4 Teile Brombenzol und 5 bis 6 Teile Amylalkohol werden unter Zusatz einer geringen Menge Kuprochlorid zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich schwach bläulich; nach zwei-stündigem Erhitzen werden die flüchtigen Bestandteile mit Dampf abgeblasen und aus der heißen, filtrierten Lösung die Phenylanthranilsäure mit Salzsäure gefällt. Aus der neutralisierten Lauge kann man eine geringe Menge unverbrauchter Anthranilsäure als Kupfersalz abscheiden. Die so gewonnene Phenylanthranilsäure ist völlig rein, schmilzt bei 184° und ist identisch mit der nach anderen Methoden gewonnenen Substanz.

Die auf analoge Weise aus p-Bromtoluol, α -Bromnaphthalin gewonnenen Säuren sind völlig identisch mit den im Patent 145189 beschriebenen Verbindungen.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel das Brombenzol durch 4 Teile p-Bromanilin, so erhält man die p-Aminophenylanthranilsäure, welche nach dem Umkristallisieren aus Xylol gegen 200° unter Zersetzung schmilzt. Diese

ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißen verdünnten Säuren und leicht löslich in Alkohol.

Beispiel 2.

Erhitzt man 1,4 Teile Anthranilsäure, 1,4 Teile Kaliumcarbonat, 2 Teile p-Bromnitrobenzol, 6 Teile Amylalkohol und eine geringe Menge Kupfer zum Sieden, so färbt sich die Lösung alsbald gelb und nach 1 bis 2 Stunden hat sich das Kaliumsalz der p-Nitrophenylanthranilsäure in roten Nadeln ausgeschieden. Diese werden filtriert, mit Benzol gewaschen und in Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heiß filtrierten, orangefarbenen Lösung die Nitrophenylanthranilsäure in gelben Nadeln aus. Sie schmilzt bei 211°, ist in der Siedehitze in Alkohol und Eisessig löslich, wird kaum von Benzol und nicht von Wasser aufgenommen.

Die unter Verwendung von p-Dibrombenzol erhaltliche s-Diphenyl-p-phenylendiamin-o-dicarbonensäure schmilzt bei 288° unter Zersetzung und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer, gut in siedendem Nitrobenzol löslich.

Beispiel 3.

Erhitzt man eine Lösung von 2,8 Teilen p-brombenzolsulfosaurem Kali, 1,4 Teilen Anthranilsäure, 0,7 Teilen Kaliumcarbonat in 6 bis 7 Teile Wasser und eine geringe Menge Kupferpulver unter Druck auf 160°, so kann man aus der schwach gefärbten Lösung die p-Sulfo-phenylanthranilsäure mittels Chlorkalium ausscheiden. Das so gewonnene Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich und schwer löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung gelbbraun und fluoresziert stark blau. Das Salz besitzt also dieselben Eigenschaften wie das im Patent 146102 beschriebene Natriumsalz per p-Sulfo-phenylanthranilsäure.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren, darin bestehend, daß man Anthranilsäure auf Brombenzol oder dessen p-substituierten Derivate, sowie auf α -Bromnaphthalin bei Gegenwart von Kupfer oder dessen Verbindungen einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG A. 11572. Kl. 12q. AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren.

Vom 8. Dezember 1904.

Ausgelegt den 26. April 1906.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren aus aromatischen Aminen und o-Chlor

oder o-brombenzoesäuren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation in Gegenwart von Alkalicarbonat ausführt.

No. 161340. (B. 31486.) Kl. 12o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromphthalimid.

Vom 16. April 1902.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. — Erteilt den 8. Mai 1905.

Zur Darstellung der N-Halogenphthalimide konnte man seither in zweierlei Weise verfahren. Entweder läßt man nach dem Verfahren des Patents 102068 auf die Alkalisalze des Phthalimids, in Wasser gelöst oder in einem indifferenten Lösungsmittel suspendiert, Chlor bzw. Brom einwirken, oder aber man behandelt Phthalimid in wäßriger Suspension mit Halogenen.

Das erstere Verfahren erfordert, wenn man mit einer indifferenten organischen Flüssigkeit

arbeitet, die umständliche oder kostspielige Darstellung der Alkalisalze des Phthalimids; wendet man wäßrige Lösungen an, so läßt sich die hydrolytische Spaltung des Phthalimidsalzes in phthalaminsaures Salz, das sich der Reaktion entzieht, nicht völlig vermeiden. Was das zweite der oben genannten Verfahren betrifft, so verläuft die Einwirkung des Halogens auf das Phthalimid dabei nur sehr langsam; sie erfordert, ebenso wie das erstere Verfahren, unter allen Umständen freies Chlor.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich diese Halogenphthalimide in besonders einfacher Weise darstellen lassen, wenn man Phthalimid mit freier unterchloriger bzw. unterbromiger Säure behandelt.

Es entsteht bei vorliegendem Verfahren aus einem nahezu unlöslichen Körper leicht und glatt schon in der Kälte eine andere Verbindung, die ebenfalls äußerst schwer löslich ist. Bei der bekannten Schwierigkeit, schwer lösliche Körper in Reaktion zu bringen, ließ sich ein derartiger Verlauf keineswegs voraussehen. Besonders konnte auch das Verhalten des Succinimids gegenüber unterchloriger Säure hierfür keinerlei Anhaltspunkte liefern, da das Succinimid im Gegensatz zum Phthalimid in Wasser leicht löslich ist.

Weiterhin mußte auch eine glatte Bildung von Halogenphthalimiden gemäß vorliegendem Verfahren auf Grund der Angabe im Patent 102068 ausgeschlossen erscheinen, wonach das Bromphthalimid durch Wasser wieder in Phthalimid und unterbromige Säure zersetzt wird.

Zudem bietet das vorliegende Verfahren den technischen Vorteil, daß das Chlor in Form des billigen Hypochlorits verwendet werden kann.

Beispiel 1.

100 Teile Phthalimid werden in 500 Teilen Wasser suspendiert. Hierzu läßt man bei ge-

wöhnlicher Temperatur unter Rühren die äquimolekulare Menge einer Lösung von freier unterchloriger Säure zufließen. Das Phthalimidchlorid scheidet sich in feinen Flocken ab.

Die Lösung der unterchlorigen Säure kann durch Ansäuern einer Lösung von Natriumhypochlorit oder nach anderen bekannten Verfahren z. B. durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Calciumcarbonat usw. erhalten werden.

Beispiel 2.

147 Teile Phthalimid werden in 1000 Teilen Wasser suspendiert und mit 60 Teilen Eisessig angesäuert. Zu dieser Suspension läßt man die äquivalente Menge einer Lösung von Natriumhypobromit zulaufen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chlor- und Bromphthalimid, darin bestehend, daß man Phthalimid in wäßriger Suspension mit fertiger unterchloriger bzw. unterbromiger Säure oder in Gegenwart einer Säure mit einem Hypochlorit bzw. Hypobromit behandelt.

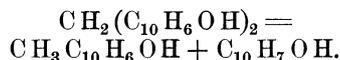
No. 161450. (F. 19212.) KL. 12 q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphthol.

Vom 21. August 1904.

Ausgelegt den 27. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Es wurde ein Verfahren gefunden, das gestattet, 2-Naphthol in 1-Methyl-2-naphthol umzuwandeln, und zwar besteht es darin, daß man das durch Kondensation von Formaldehyd mit 2-Naphthol erhaltliche Dinaphtholmethan einer Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub unterwirft. Es findet dann eine Umwandlung im Sinne folgender Gleichung statt:



Diese Umwandlung entspricht derjenigen, die von Boehm beobachtet und als „bemerkenswerte Reaktion der Phloroglucinreihe“ (Ann. d. Ch. 318, 253 u. f.) beschrieben worden ist.

Das bisher unbekannte 1-Methyl-2-naphthol soll als Ausgangsprodukt zur Darstellung anderer Verbindungen für koloristische, medizinische und kosmetische Zwecke dienen.

Man verfährt zur Darstellung der neuen Verbindung z. B. wie folgt:

2 kg Dinaphtholmethan werden in 40 l 5 prozentiger Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 2 1/2 kg Zinkstaub 8 Stunden gekocht. Die Lösung enthält dann Methylnaphthol neben 2-Naphthol.

Um sie voneinander zu trennen, kann man die alkalische Lösung mit Formaldehyd versetzen und durch mehrstündiges Stehenlassen aus dem 2-Naphthol das Dinaphtholmethan regenerieren, dann das Gemenge von 1-Methyl-2-naphthol und Dinaphtholmethan durch Salzsäure fällen und aus diesem Gemenge das Methylnaphthol durch Auskochen mit Wasser gewinnen; es ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert in Nadeln, die bei 112° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Das in üblicher Weise erhaltliche Benzoyl-

methylnaphthol schmilzt bei 117°, es kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln; der durch Äthylieren erhaltliche Äthyläther schmilzt bei 52°.

Praktisch vorteilhaft ist es, die Regeneration des Dinaphtholmethans aus dem 2-Naphthol und die Reduktion durch Kochen mit Zinkstaub in derselben alkalischen Lösung mehrmals zu wiederholen. Durch viermalige Wiederholung

der Reduktion kann man etwa 90 Prozent vom Gewicht des Dinaphtholmethans an Methylnaphthol erzielen.

Patentanspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Methyl-2-naphthol, darin bestehend, daß man Dinaphtholmethan in alkalischer Lösung mit Zinkstaub erwärmt.

No. 167458. (K. 27886.) KL. 12q. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphthol.

Vom 18. August 1904.

Ausgelegt den 3. April 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Über die Darstellung von Monochlor-1-naphthol sind in der Literatur verschiedene Angaben vorhanden. Ad. Claus und H. Oehler (Ber. d. D. chem. Ges., Bd. XV, S. 312) beschreiben die Darstellung eines Monochlor-1-naphthols durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die aus 1-Naphthol durch Sulfurieren mit englischer Schwefelsäure erhaltenen Monosulfosäuren. P. T. Clève (l. c. Bd. XXI, S. 891) erhielt beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von 1-Naphthol in Eisessig neben großen Mengen kristallisierten Dichlornaphthols noch ein öliges Produkt, in welchem scheinbar ein Monochlornaphthol enthalten war, dessen Reinigung aber Schwierigkeiten bot. Reverdin und Kaufmann (l. c. Bd. XXVIII, S. 3052 und 3053) haben durch Verseifen des beim Chlorieren in der Wärme aus Naphthylcarbonat entstehenden 4-Dichlor-1-naphthylcarbonats 1·4-Monochlor-naphthol dargestellt. Schließlich ist die Darstellung verschiedener heteronuclearer Monochlor-1-naphthole auf indirektem Wege durch Destillation der Chlorphenylparaconsäure bekannt geworden (Erdmann, Ann., Bd. 247, S. 366, Bd. 275, S. 255). Keines dieser Verfahren konnte sich in der Technik einführen.

Es wurde nun ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung von Chlor-1-naphthol gefunden; es besteht darin, daß man auf wäßrige Lösungen von 1-Naphtholalkalisalzen Lösungen unterchlorigsaurer Salze in etwa molekularen Mengen einwirken läßt und die Reaktionsmasse hierauf mit einer organischen Säure oder Mineralsäure ansäuert. Man erhält auf diese Weise in ausgezeichneter Ausbeute ein nahezu einheitliches Reaktionsprodukt. Dieses Resultat war namentlich mit Rücksicht auf die verschiedenen Möglichkeiten des Eintritts von Chlor in das Molekül

nicht vorauszusehen, wenn auch in der Benzolreihe die gleiche Reaktion mit Erfolg ausgeführt ist (Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. XVI, S. 749/51).

Beispiel:

144 g 1-Naphthol werden unter Zuhilfenahme von 120 g konzentrierter Natronlauge in 1 bis 1,5 l Wasser gelöst. Zu dieser Lösung läßt man bei etwa 0° eine Lösung (etwa 1 l) langsam zulaufen, welche neben überschüssiger Natronlauge 75 g Natriumhypochlorit enthält. Nach kurzem Rühren wird mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuert. Das zunächst sich ölig abscheidende Monochlor-1-naphthol erstarrt nach einiger Zeit in nadeligen Kristallaggregaten und wird abfiltriert. Durch Destillation im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf sowie durch Umkristallisieren aus Ligroin wird es rein erhalten. Es stellt alsdann weiße Kristallnadeln vom Smp. 64 bis 65° vor, die einen charakteristisch schwach stechenden Geruch besitzen und in Alkohol, Äther, Benzol außerordentlich leicht löslich sind. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich das Monochlor-1-naphthol zu Azofarbstoffen und liefert mit Paradiaminen beim Zusammenoxygenieren Indophenole.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphthol, darin bestehend, daß man auf die wäßrigen Lösungen von 1-Naphtholalkalisalzen unterchlorigsaurer Salze in etwa molekularem Verhältnis einwirken läßt und das Reaktionsprodukt hierauf ansäuert.

A. P. 778477 vom 5. Oktober 1904. Elbel (Kalle & Co.).

No. 168824. (K. 27944.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphthol.

Zusatz zum Patente 167458 vom 18. August 1904.

Vom 30. August 1904.

Ausgelegt den 9. November 1905. — Erteilt den 21. Januar 1906.

Durch das Hauptpatent 167458 ist ein Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphthol geschützt, welches darin besteht, daß man die α -Naphtholalkalisalze mit unterchlorigsauren Salzen behandelt. Es wurde nun weiter gefunden, daß sich das neue Verfahren mit gleich gutem Ergebnis auch auf das β -Naphthol ausdehnen läßt. Man erhält hierbei das 1-Chlor-2-naphthol mit seinen bekannten Eigenschaften in ausgezeichneter Reinheit (vergl. Berichte Bd. 21, S. 895, 3385; Bd. 30, S. 2377). Zu seiner Darstellung braucht man nur in dem Beispiel des Hauptpatentes das α -Naphthol durch die gleiche Menge β -Naphthol zu ersetzen.

Das 1-Chlor-2-naphthol ist bereits früher durch direkte Chlorierung des β -Naphthols in einer Eisessiglösung hergestellt worden (Berichte 21, S. 895). Diesem Verfahren gegenüber bedeutet das vorliegende eine sehr wesentliche Vereinfachung.

Durch die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen in alkalischer Lösung ist bereits das β -Oxyanthrachinon chloriert worden (vergl. die Patentschrift 152175, Kl. 12q). Aus den dort gemachten Angaben war aber auf das vorliegende Verfahren nicht zu schließen. Substitutionsvorgänge in der Anthracen- bzw. Anthrachinonreihe verlaufen bekanntlich ganz anders wie in der Naphtholreihe. Es sei hier beispielsweise an die Einführung von Hydroxyl-

gruppen in die Oxyanthrachinone vermittelt Schwefelsäure und Borsäure, an die Nitrierung von Aminoanthrachinonen oder an den Austausch von Nitrogruppen gegen Hydroxyl beim Behandeln von Nitroanthrachinonderivaten mit Alkalien erinnert. Diese Reaktionen lassen sich in der Naphtholreihe nicht in gleicher Weise ausführen. Ob sich nun die Chlorierung vermittelt unterchlorigsaurer Salze in alkalischer Lösung übertragen lassen würde, war daher durchaus nicht vorauszusehen, und war um so weniger zu erwarten, als die gleiche Reaktion auch nicht bei allen Oxyanthrachinonderivaten ausführbar ist. Bisher ist nie eine bestehende Analogie zwischen Oxyanthrachinon und Naphthol angenommen worden. Aber auch aus der in den Berichten Bd. 16, S. 749 bis 751 beschriebenen Darstellung des *o*-Chlorphenols durch Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf das Phenol war das vorliegende Verfahren nicht vorherzusehen, weil doch bekanntlich die Neigung zur Entstehung isomerer und höher substituierter Produkte in der Naphthalinreihe eine viel größere ist als in der Benzolreihe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Chlor-2-naphthol, darin bestehend, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes das α -Naphthol durch β -Naphthol ersetzt.

No. 173730. (B. 40884.) Kl. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Monoalkylestern des 1·4-Dioxy-naphthalins.

Vom 9. September 1905.

Ausgelegt den 15. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Es ist bekannt, daß einzelne phenolartige Substanzen sich nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode, durch Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Mineralsäure, bei gewöhnlichem Druck ätherifizieren lassen (vergl. bezüglich der Äthyläther der Naphthole die Angaben von Liebermann und Hagen, Berichte 15 [1882], 1427 ff. sowie betreffs α -Naphtholalkyläther Gattermann, Annalen 244, 72).

Bei Verwendung von Dioxyderivaten gelang es entweder überhaupt nicht, mittelst Alkoholen und Mineralsäuren eine Alkylierung zu bewirken (vergl. Liebermann und Hagen l. c.), oder aber es entstanden nur die Dialkyläther. So hat Bamberger (Annalen 257, 42) aus 2·7-Dioxy-naphthalin mit Methylalkohol und Schwefelsäure den Dimethyläther des 2·7-Dioxy-naphthalins erhalten, und er bemerkt dabei ausdrücklich, daß die beiden Hydroxyl-

gruppen sich gleich verhalten, da es ihm nicht gelang, den Monoalkyläther zu isolieren.

Es wurde nun gefunden, daß sich das 1·4-Dioxynaphthalin überraschend leicht und fast quantitativ nach der gewöhnlichen Esterifizierungsmethode, nämlich durch Alkohol und Mineralsäure, in Monoalkyläther überführen läßt, wenn man das Esterifizierungsgemisch nur so lange einwirken läßt, bis das Dioxynaphthalin vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist. Die Versuchsbedingungen können in weiten Grenzen schwanken.

Beispiel 1.

50 Teile 1·4-Dioxynaphthalin werden in 250 Teilen methylalkoholischer Salzsäure (enthaltend 18 g HCl in 100 ccm) kalt gelöst und das Gemisch etwa 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Man isoliert den gebildeten Monomethyläther durch Ausfällen mit Wasser. Durch Umkristallisieren aus Ligroin oder Benzol erhält man ihn in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Russig (Journal für praktische Chemie, N. F., 62 [1900], 50) gibt für den auf anderem Wege erhaltenen Äther den Schmelzpunkt von 125° an.

Beispiel 2.

100 Teile 1·4-Dioxynaphthalin werden mit 300 Teilen äthylalkoholischer Salzsäure (3 g HCl in 100 ccm enthaltend) am Rückfluß-

kühler gekocht. Die Ätherifizierung ist nach etwa 1/2 Stunde zu Ende. Die Aufarbeitung des Monoäthyläthers ist dieselbe wie bei dem Monomethyläther. Der reine Äther kristallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 104 bis 105°; Russig (l. c. S. 52) hat ihn nur in unreiner Form bei 90° schmelzend erhalten können.

In analoger Weise lassen sich auch die entsprechenden Äther anderer Alkohole darstellen; so erhält man z. B. den Monoisomyläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

Die so erhaltenen Monoalkyläther des 1·4-Dioxynaphthalins sind der mannigfachsten Anwendung, z. B. zur Herstellung von Farbstoffen, fähig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoalkyläthern des 1·4-Dioxynaphthalins, darin bestehend, daß man das 1·4-Dioxynaphthalin so lange mit einem Esterifizierungsgemisch aus Alkohol und Mineralsäure behandelt, bis es vollständig oder nahezu vollständig verschwunden ist.

E. P. 7287 vom 26. März 1906. Fr. P. 364585 vom 26. März 1906 (Konv. 8. Sept. 1905). (Enthält gleichzeitig die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen. Vergl. D. R. P. 176640.)

No. 176621. (K. 29895.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 2-Naphthylamin-3·6·8-trisulfosäure.

Vom 7. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Die Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitronaphthalinsulfosäuren ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen (vergl. Berichte 28, 1895, S. 1535; Patentschrift 113063, Kl. 12q, usw.) und zwar erhält man hierbei Nitronaphtholsulfosäuren, die in einem Kern Nitroso- und Hydroxylgruppe in p-Stellung zueinander enthalten. So entsteht z. B. aus der 1-Nitronaphthalin-3·8-disulfosäure die 1-Nitroso-4-naphthol-3·8-disulfosäure. Wesentlich anders verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von Ammoniak auf die 1-Nitro-3·6·8-naphthalintrisulfosäure (vergl. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Erg., Band II, 1903, S. 347, letzter Absatz) unter Druck. Es wird dann Stickstoff abgespalten und als Endprodukt der Reaktion entsteht aus ihr die 2-Naphthylamin-3·6·8-trisulfosäure.

Die Reaktion verläuft vermutlich in der Weise, daß aus der Nitronaphthalintrisulfosäure in erster Reihe die 1·2-Nitrosonaphthol-3·6·8-trisulfosäure entsteht, welche bei der höheren Temperatur die Nitrosogruppe in Form von Stickstoff abspaltet, wobei gleichzeitig die Hydroxylgruppe in die Aminogruppe verwandelt wird.

Beispiel:

24 kg 1-nitro-3·6·8-naphthalintrisulfosaures Natrium werden mit 45 kg konz. Ammoniak im Autoklaven etwa 3 Stunden auf 150 bis 160° und 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Man läßt dann erkalten, wobei das Manometer des Autoklaven noch einen beträchtlich starken Druck anzeigt. Nach dem Öffnen des Druckgefäßes stellt die Reaktions-

masse eine mit Kristallen durchsetzte, braun-gelb gefärbte Flüssigkeit vor. Man destilliert nun das überschüssige Ammoniak ab und säuert den Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure schwach an. Dabei scheidet sich die 2-Naphthylamin-3·6·8-trisulfosäure (vergl. Berichte 27, 1894, S. 2153/54) ab, welche sowohl durch ihre Eigenschaften als durch Überführung in die 2·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure als auch durch Eliminierung der Aminogruppe identifiziert werden kann.

säure als auch durch Eliminierung der Aminogruppe identifiziert werden kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 2-Naphthylamin-3·6·8-trisulfosäure, darin bestehend, daß man 1-Nitronaphthalin-3·6·8-trisulfosäure mit Ammoniak auf Temperaturen über 100° erhitzt.

No. 158923. (A. 10438.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der 1·8-Phenyl- bzw. Tolylnaphthylaminsulfosäure.

Vom 31. Oktober 1903.

Ausgelegt den 14. November 1904. — Erteilt den 30. Januar 1905.

Verfahren zur Darstellung von Phenyl- bzw. Tolylderivaten von Naphthylaminsulfosäuren sind in der Patentschrift 70349, dessen Zusatz 71158 und in der Patentschrift 75296 beschrieben. Diese Verfahren bestehen in der Einwirkung von Anilin bzw. Toluidin auf die betreffenden Naphthylaminsulfosäuren. Bei dieser Reaktion entstehen nach den beiden ersten Patentschriften aus α -Naphthylaminmonosulfosäuren, β -Naphthylaminmonosulfosäuren und gewissen β -Naphthylamindisulfosäuren die entsprechenden Phenyl- bzw. Tolylderivate, so daß also ein Wasserstoffatom in der Aminogruppe durch den Phenyl- bzw. Tolyrest ersetzt wird. Im Gegensatz hierzu zeigt die Patentschrift 75296, daß die Reaktion bei α -Naphthylamindisulfosäuren in anderer Weise verläuft, indem bei der 1·3·8- α -Naphthylamindisulfosäure nicht nur Phenylierung bzw. Tolylierung der Aminogruppe eintritt, sondern gleichzeitig eine Sulfogruppe unter Abspaltung von schwefliger Säure durch die Phenylamino- bzw. Tolyaminogruppe ersetzt wird. Es war demnach zu erwarten, daß, wenn eine andere α -Naphthylamindisulfosäure der Einwirkung von Anilin bzw. Toluidin unterworfen wird, ebenfalls Abspaltung einer Sulfogruppe und Bildung zweier Phenylamino- bzw. Tolyaminogruppen eintreten würde.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure, wenn sie der Einwirkung von Anilin bzw. p-Toluidin unterworfen wird, sich anders verhält. Es findet nämlich eine Phenylierung der Aminogruppe statt; gleichzeitig erfolgt eine Abspaltung der Sulfogruppe in Stellung 4, nicht aber, wie zu erwarten gewesen wäre, Eintritt der Phenyl- bzw. Tolyaminogruppe, sondern Eintritt von Wasserstoff

in Stellung 4, so daß als Endprodukt die 1·8-Phenyl- bzw. Tolylnaphthylaminsulfosäure entsteht. Die Bildung der Säure erfolgt sehr glatt, so daß sie in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Die als Ausgangsmaterial dienende 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure findet sich beschrieben in: Täuber und Normann, „Die Derivate des Naphthalins“, 1896, unter Nr. 26 auf S. 21 und wird, wie dort unter c) angegeben ist, durch Sulfurierung von Naphthalin, Nitrierung und darauf folgende Reduktion des Sulfurierungsgemisches und Trennung der beiden entstandenen Aminodisulfosäuren erhalten. Um zu der 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure zu gelangen, ist es also nicht erforderlich, von reiner 1·8-Naphthylaminmonosulfosäure auszugehen.

Beispiel 1.

33 kg 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure S (saures Natriumsalz) werden in 130 kg Anilin suspendiert und 30 Stunden auf etwa 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf sodaalkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Alsdann kühlt man ab, filtriert und fällt durch Ansäuern die entstandene 1·8-Phenyl-naphthylaminsulfosäure aus.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von 33 kg des sauren Natronsalzes der 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure, 1,6 kg Benzoesäure und 200 kg p-Toluidin werden 30 Stunden auf etwa 190° erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch sodaalkalisch gemacht und das überschüssige p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Nach Entfernung des p-Toluidins kühlt man die alkalische

Lösung ab, filtriert und fällt durch Ansäuern die entstandene p-Tolyl-1-naphthylamin-8-sulfosäure aus.

An Stelle der zur Beförderung der Reaktion dienende Benzoesäure kann auch salzsaures Toluidin bezw. Anilin benutzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 1·8-Phenyl- bezw. Tolyl-Naphthylaminsulfosäure, darin be-

stehend, daß man 1·4·8-Naphthylamin-disulfosäure mit Anilin bezw. p-Toluidin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder den salzsauren Salzen der vorgenannten Basen auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 344810 vom 15. Juli 1904. L. O. 15624 vom 13. Juli 1904.

No. 159353. (A. 11325.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der 1·6- und 1·7-Phenyl- bezw. Tolyl-Naphthylaminsulfosäure.

Zusatz zum Patente 158923 vom 31. Oktober 1903.

Vom 14. September 1904.

Ausgelegt den 1. Dezember 1904. — Erteilt den 20. Februar 1905.

Im Patent 158923 ist ein Verfahren zur Darstellung von Phenyl- bezw. Tolyl-Naphthylaminsulfosäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man die 1·4·8-Naphthylamin-disulfosäure mit Anilin bezw. p-Toluidin erhitzt. Wie in jener Patentschrift gezeigt wurde, wird bei dieser Operation die Sulfogruppe in der Stellung 4 abgespalten, während der Phenyl- bezw. Tolyrest in die Aminogruppe eintritt und Phenyl- bezw. Tolyl-1·8-naphthylamin-monosulfosäure entsteht.

Beim weiteren Verfolg dieser Arbeiten wurde nun gefunden, daß sich auch andere Disulfosäuren des α -Naphthylamins, in welchen eine Sulfogruppe in der Stellung 4, die zweite in dem anderen Benzolrest des Naphthalinkerns steht, ähnlich verhalten. Läßt man auf die 1·4·6- bezw. 1·4·7-Naphthylamin-disulfosäure Anilin oder p-Toluidin einwirken, so ent-

stehen als Reaktionsprodukte die Phenyl- bezw. Tolyl-1·6- bezw. 1·7-naphthylamin-monosulfosäuren. Das Verfahren zur Herstellung dieser Säuren schließt sich vollkommen dem im Hauptpatent beschriebenen an.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 158923, darin bestehend, daß man an Stelle der 1·4·8-Naphthylamin-disulfosäure hier die 1·4·6- bezw. 1·4·7-Naphthylamin-disulfosäure mit Anilin bezw. p-Toluidin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder den salzsauren Salzen der vorgenannten Basen auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 348149 vom 21. November 1904. E. P. 24669 vom 14. November 1904.

No. 170630. (K. 19953.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung der Monoalphyli- α_1 -Naphthylamin- α_1 -sulfosäuren.

Vom 11. August 1900.

Ausgelegt den 27. Juni 1901. — Erteilt den 19. März 1906.

Die Darstellung der alphylierten Naphthylaminsulfosäuren erfolgte bisher, abgesehen von der Sulfurierung der sekundären Naphthylamine, in der Weise, daß die entsprechenden Naphthol- oder Naphthylaminsulfosäuren mit einem aromatischen Amin in Gegenwart des salzsauren Salzes des betreffendenamins längere Zeit im offenen Gefäße auf höhere Temperatur erhitzt wurden. Zur Förderung

dieser unter Wasser- bezw. Ammoniakabspaltung vor sich gehenden Reaktion sind verschiedene Zusätze zu dem Reaktionsgemische (Chlorzink, Benzoesäure usw.) empfohlen worden. Immerhin verläuft der Prozeß nie glatt und die Ausbeuten an den substituierten Naphthylaminsulfosäuren bleiben ziemlich hinter der theoretisch möglichen zurück. Im besonderen ist dies auch der Fall bei der Darstellung der technisch

wichtigen Phenyl- oder Toly- α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure nach dem Verfahren der Patentschrift 70349 der Kl. 22. Zudem ist das unmittelbar erhaltene Produkt nicht rein, sondern bedarf, wie auch dem Beispiel jenes Patentes zu entnehmen ist, zur Reindarstellung einer Trennung von verunreinigenden Produkten durch Umkristallisieren.

Es wurde nun gefunden, daß man die Monoalphenyl- α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure in glatter Weise dadurch erhalten kann, daß man die α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure mit den entsprechenden aromatischen Aminen und deren salzsauren Salzen in Wasser löst und hierauf entweder in offenen Gefäßen unter Rückfluß kocht oder in geschlossenen Gefäßen auf höhere Temperaturen erhitzt.

Bei Ausführung des Verfahrens kann man so vorgehen, daß man die Naphthylaminsulfosäure in Wasser suspendiert, mit einem Überschuß eines Amins und alsdann unter Rühren mit Salzsäure bis zur klaren Lösung versetzt und hierauf erhitzt.

Nach diesem Verfahren erhält man z. B. die Phenyl- oder p-Toly- α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure in guter Ausbeute und in reiner Form, so daß sie unmittelbar zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden kann.

Beispiel 1.

49,1 kg α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure (von 91 pCt) werden in 400 l kochendem Wasser suspendiert, mit 150 kg p-Toluidin versetzt und durch Zusatz von etwa 100 kg Salzsäure von 22° Bé. in Lösung gebracht. Diese Lösung erhitzt man 15 Stunden auf 150° C im geschlossenen Gefäße. Nach dem Erkalten wird

die Schmelze mit etwa 60 kg Soda alkalisch gemacht, mit 250 l Wasser verdünnt und das nicht in Reaktion getretene p-Toluidin durch Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert hierauf und salzt aus dem Filtrate die entstandene α_1 -p-Toly-Naphthylamin- α_4 -sulfosäure aus. Im übrigen kann auch die unmittelbar erhaltene Lösung zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Anstatt im geschlossenen Gefäße auf 150° zu erhitzen, kann man auch unter Rückfluß kochen, doch erfordert diese Ausführungsform eine längere Zeitdauer.

Beispiel 2.

98,2 kg der obigen α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure werden in kochendem Wasser suspendiert, mit 270 kg Anilin versetzt und durch Zusatz von 150 kg Salzsäure von 22° Bé. in Lösung gebracht, hierauf in einem Autoklaven 20 Stunden auf 140° erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt dann weiter wie im Beispiel 1 angegeben.

In ähnlicher Weise erfolgt die Ausführung des Verfahrens unter Verwendung von o-Toluidin oder Xylidin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Monoalphenyl- α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäuren, darin bestehend, daß man das Gemisch der α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure mit einem aromatischen Amin in verdünnter wäßriger Salzsäure löst und diese Lösung vorteilhaft unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt.

Fr. P. 311838 vom 17. Juni 1901.

No. 181929. (F. 20115.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren.

Vom 27. April 1905.

Ausgelegt den 5. Juli 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Es wurde gefunden; daß man in einfacher Weise zu den bisher noch nicht bekannten 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren gelangt, wenn man die 1-Amino-8-naphtholsulfosäuren oder deren Salze mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Wasser erhitzt.

Dieses Ergebnis ist überraschend, da es bisher noch nicht gelungen ist, diese wertvollen Produkte zu erhalten, und man insbesondere bei der bekannten Arbeitsweise des Erhitzens mit Aminen und salzsauren Aminen nur zu harzigen Schmierungen gelangt.

Von dem Verfahren der Patentschrift 101286 der Klasse 22 ist das vorliegende prinzipiell verschieden. Während nach jenem Verfahren zur Darstellung von Nitroarylamino-naphtholsulfosäuren aus Aminonaphtholsulfosäuren und nitrierten Halogenarylderivaten, wie z. B. Dinitrochlorbenzol, das durch den Eintritt negativer Gruppen leicht ersetzbar gemachte Chloratom des Nitroarylderivates, das selbst keine Aminogruppe enthält, mit einem Wasserstoffatom der Aminogruppe der Aminonaphtholsulfosäure abgespalten wird, reagiert im vor-

liegenden Falle die Aminogruppe des zur Verwendung gelangenden aromatischenamins mit der Aminogruppe der Aminonaphtholsulfosäure unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von bisher noch nicht bekannten 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren. Verwendet man z. B. nach dem vorliegenden Verfahren Dichloranilin, so bleiben die beiden Chloratome, welche hier nicht durch den Eintritt negativer Gruppen leicht ersetzbar sind, intakt und man erhält durch Einwirkung der beiden Aminogruppen aufeinander unter Abspaltung von Ammoniak Dichlorphenylaminonaphtholsulfosäuren.

Die so erhaltenen arylierten Aminonaphtholsulfosäuren*) sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen.

Beispiel 1.

341 Teile 1-amino-8-naphthol-3·6-disulfosaures Natrium werden mit 200 Teilen Anilin und 1000 Teilen Wasser 48 Stunden unter Druck auf 120° erhitzt. Das überschüssige Anilin wird darauf aus der mit Soda übersättigten Reaktionsmasse abdestilliert und nach dem Neutralisieren der Lösung die neue Säure durch Kochsalz gefällt und abfiltriert. Das so erhaltene Produkt löst sich leicht in warmem und ziemlich schwer in kaltem Wasser. Aus den wäßrigen Lösungen des neutralen Natriumsalzes wird durch Säuren das saure Natrium Salz abgeschieden. Durch Kuppeln mit Diazoverbindungen werden wertvolle Farbstoffe erhalten.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von anderen 1·8-Aminonaphtholsulfosäuren bzw. von anderen Aminen oder substituierten Aminen.

Man kann die Reaktion, wie das folgende Beispiel zeigt, auch in Gegenwart von Salzen

der Amine oder von Kondensationsmitteln ausführen.

Beispiel 2.

239 Teile 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden mit 200 Teilen p-Toluidin, 150 Teilen salzsaurem p-Toluidin und 1000 Teilen Wasser 48 Stunden unter Druck auf 120° erhitzt. Das überschüssige p-Toluidin wird darauf aus der alkalisch gemachten Reaktionsmasse durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und nach dem Neutralisieren der Lösung das neue Produkt mit Hilfe von Kochsalz gefällt, abfiltriert und gegebenenfalls durch Umlösen gereinigt.

Die so erhaltenen Arylamino-naphtholsulfosäuren unterscheiden sich von den betreffenden unsubstituierten Aminonaphtholsulfosäuren selbst durch eine erheblich größere Löslichkeit ihrer sauren Alkalisalze und der freien Monosulfosäuren sowie durch eine schwerere Löslichkeit der neutralen Alkalisalze. Die arylierten Produkte gehen leicht in lösliche Nitrosoverbindungen über, die mit Alkali keine Violettfärbung geben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man 1·8-Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Salze mit aromatischen Aminen, deren Substitutionsprodukten oder Salzen in Gegenwart von Wasser erhitzt.

Über die Darstellung von Azofarbstoffen aus den arylierten Aminonaphtholsulfosäuren vergl. D. R. P. 179829.

*) Vergl. die Tabelle auf folgender Seite.

	Neutrales Na-Salz		Saurer Na-Salz (bzw. freie Säure)		Nuance des Farbstoffes beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitroanilin		Nuance des Farbstoffes erhalten beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitroanilin	
	Kristallform und Farbe	Löslichkeit	weisse Nadeln	leicht löslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Alkohol	schwarz	blau-schwarz	Eigenschaft	Nuance des Farbstoffes erhalten beim Kuppeln mit diazotiertem p-Nitroanilin
1-Phenylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure	weisse, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln	leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem; leicht aussalzbar; schwer löslich in Alkohol	weisse verfilzte Nadelchen	leicht löslich auch in kaltem Wasser; schwer löslich in Alkohol	schwarz	blau-schwarz	braunrotes Kristallpulver; in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich	gelbrot
1-p-Tolylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure	weisse Nadeln	etwas schwerer löslich wie die Phenylsäure	weisse verfilzte Nadelchen	leicht löslich in Wasser	schwarz	blau-schwarz	rotes Kristallpulver; sehr leicht löslich mit gelber Farbe	gelbrot
1-p-Amisylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure	weisse, zu Kugeln vereinigte Nadeln	leicht löslich, doch leicht aussalzbar	weisse Nadeln in Rosetten vereinigt	leicht löslich	schwarz	schwarz-blau	in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich	schmutzig braunviolett
1-p-Chlorphenylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure	weisse Nadeln	in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich	undeutliche Nadeln	leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser	violett-schwarz	blau-schwarz	gelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Kristalle	rot
1-β-Naphthylamino-8-naphthol-3.6-disulfosäure	weisse Nadeln	in kaltem Wasser schwer löslich	feine weisse Nadeln	sehr schwer löslich in kaltem Wasser	blau-schwarz	blau	rotes schweres Kristallpulver; leicht löslich	rot
1-Phenylamino-8-naphthol-4.6-disulfosäure	weisse Nadeln	leicht löslich	Nadeln	leicht löslich	violett-schwarz	dunkelviolett	sehr leicht mit gelber Farbe löslich	gelbrot
1-p-Tolylamino-8-naphthol-4.6-disulfosäure	weisse, konzentrisch gruppierte Nadeln	leicht löslich	Nadeln	leicht löslich	violett-schwarz	violett-blau		
1-Phenylamino-8-naphthol-4-sulfosäure	zu Blättchen vereinigte Nadeln	in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich	weisse verfilzte Nadeln	auch in kaltem Wasser ziemlich löslich	braun-schwarz	blau-schwarz	hellbrauner Kristallbrei; schwer löslich in kaltem Wasser	rot
1-p-Tolylamino-8-naphthol-4-sulfosäure	Nadeln	in kaltem Wasser schwer löslich	weisse verfilzte Nadeln	wie Phenylverbindung	schwarz	blau		
1-p-Tolylamino-8-naphthol-3.5-disulfosäure	weisse Nadeln	ziemlich leicht löslich	weisse Nadeln	ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser	blau-schwarz	blau	in Wasser sehr leicht, fast farblos löslich	kuppelt kaum

No. 173522. (S. 20378.) KL. 12 q. DR. FRANZ SACHS IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen.

Vom 8. Dezember 1904.

Ausgelegt den 8. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Das Natriumamid ist bisher vorzugsweise als Kondensationsmittel, z. B. an Stelle von Ätznatron, benutzt worden. Über die Einführung von Aminogruppen mittelst Natriumamid, insbesondere über die Ersetzbarkeit von Sulfosäuregruppen durch die Aminogruppe, liegt bisher nur eine einzige Arbeit vor, die übrigens aus einer Zeit stammt, in der an eine technische Verwertbarkeit des Natriumamids noch nicht gedacht wurde.

C. Loring Jackson und John F. Wing (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19 [1887] 902 und Amer. Chem. Journ. 9 [1887] 76) geben an, daß sie durch Schmelzen von benzolsulfosaurem Kalium mit Natriumamid Anilin in einer Ausbeute von 10 pCt neben Diphenylamin erhalten haben, und daß aus benzoldisulfosaurem Kalium m-Phenylendiamin in gerade nachweisbarer Menge entsteht; sie geben selbst an (vergl. Amer. Chem. Journ. a. a. O.), daß sich diese Reaktion zur Darstellung von Aminen nicht werde verwenden lassen.

Es wurde nun gefunden, daß der Ersatz einer Sulfosäuregruppe durch die Aminogruppe bei Naphtholderivaten sich überraschend glatt vollzieht, wenn man die Naphtholsulfosäuren mit Natriumamid, zweckmäßig in Gegenwart von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, die gleichzeitig zum Luftabschluß und als Verdünnungsmittel dienen sollen, z. B. Naphthalin, anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, Chinolin u. dergl., bei höheren Temperaturen verschmilzt. Man kann mittelst dieses Verfahrens zu bisher nur auf Umwegen erhältlichen Aminen gelangen.

Beispiel 1.

Gut getrocknetes 2·7-naphtholsulfosaures Natrium wird mit Natriumamid (1½ bis 2 Teile) und Naphthalin verrieben und in ein Gefäß eingetragen, das auf 200 bis 230° erhitzt ist; unter Umrühren wird die Mischung 1 bis 2 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und dann in Wasser eingetragen. Nach dem Abtreiben des Naphthalins und Neutralisierung der Reaktionsmasse scheidet sich das in Wasser schwer lösliche 2·7-Aminonaphthol ab. Es wurde durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung vom Schmp. 187° charakterisiert.

Beispiel 2.

Aus 1·5-Naphtholsulfosäure erhält man beim Verschmelzen mit der 1½- bis 2fachen

Menge Natriumamid unter Naphthalin bei 230° 1·5-Aminonaphthol. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 273°.

Beispiel 3.

1·8-Naphtholsulfosäure liefert unter den oben angegebenen Bedingungen 1·8-Aminonaphthol, Schmp. des Pikrates 163 bis 164°.

In anderen Fällen erfolgt gleichzeitig mit der Eliminierung der Sulfogruppe eine Umlagerung, indem die Aminogruppe an eine andere Stelle des Moleküls tritt. So bildet sich aus der Schäfferschen Säure (2·6-Naphtholsulfosäure) an Stelle des 2·6-Aminonaphthols das 5·2-Derivat. Ebenso erhält man beim Verschmelzen der 2·8-Naphtholsulfosäure 5·2-Aminonaphthol, allerdings mit Isomeren verunreinigt.

Beispiel 4.

2·6-naphtholsulfosaures Natrium wird mit 1½ bis 2 Teilen Natriumamid und Naphthalin verrieben, in der gleichen Weise verschmolzen und weiter verarbeitet, wie in Beispiel 1 angegeben ist.

Zur Charakterisierung des bei dieser Arbeitsweise in sehr guter Ausbeute entstehenden 5·2-Aminonaphthols dienen folgende Angaben: Schmp. des Aminonaphthols 185° unter Zersetzung, Monoacetylderivat Schmp. 218°, Diacetylderivat Schmp. 186°, Monobenzoylderivat Schmp. 153°, Dibenzoylderivat Schmp. 223°, Pikrat Schmp. 185°.

Beispiel 5.

2·8-Naphtholsulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Natriumamid unter den gleichen Bedingungen wie oben ein Gemisch von 5·2-Aminonaphthol mit anderen Aminonaphtholen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen, darin bestehend, daß man Naphtholsulfosäuren mit Natriumamid, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, bei höherer Temperatur verschmilzt.

Fr. P. 359064 vom 2. November 1904. E. P. 22412 vom 2. November 1904.

No. 181333. (S. 21522.) Kl. 12q. DR. FRANZ SACHS IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen.

Vom 24. August 1905.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 7. Januar 1907.

Die Darstellung von Aminoderivaten der Naphthole erfolgte bisher in der Regel durch Reduktion der entsprechenden Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen oder durch Ersatz eines im Naphtholmolekül bereits vorhandenen Substituenten, wie Hydroxyl, Chlor usw. durch die Aminogruppe durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen.

Es ist nun gelungen, eine ganz andere Darstellungsweise dieser Körperklasse aufzufinden, indem die überraschende Beobachtung gemacht wurde, daß beim Erhitzen von Naphtholen oder deren Alkalisalzen mit Natriumamid auf höhere Temperaturen der Eintritt einer Aminogruppe in das Molekül erfolgt. So entsteht z. B. beim Verschmelzen von β -Naphthol mit Natriumamid eine Verbindung, welche sich durch ihre Eigenschaften (Löslichkeit in Alkalien und Säuren, Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Diazotierbarkeit usw.) als Aminonaphthol erwies, und zwar stellte es sich heraus, daß bei dieser Reaktion das 1·6-Aminonaphthol entstanden war. Es ist also ohne weiteres ein Wasserstoffatom des Kerns durch die Aminogruppe ersetzt worden. Beim Verschmelzen des α -Naphthols mit Natriumamid tritt die Aminogruppe in 5-Stellung ein.

Beispiel 1.

1 Teil β -Naphthol wird mit der gleichen Menge Naphthalin verdünnt, 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit 1 bis 2 Teilen Natriumamid auf 220° erhitzt. Nach dem Versetzen der Schmelze mit Wasser wird angesäuert, und das Naphthalin mit Wasserdampf übertrieben. Das unangegriffene Naphthol wird abfiltriert und das in befriedigender Ausbeute entstandene Aminonaphthol durch fraktionierte Neutralisation ausgefällt. Es stellt annähernd reines 1·6-Aminonaphthol dar und besitzt die im Beispiel 4 des Patentes 173522 angegebenen Eigenschaften.

Um zu verhindern, daß ein großer Teil des Natriumamids zur Bildung von Naphthol-

natrium verbraucht wird, kann man auch unmittelbar vom Naphtholnatrium ausgehen, das natürlich gut getrocknet sein muß. Die Menge des Natriumamids kann in diesem Falle entsprechend vermindert werden. Noch einfacher ist es, das bei der Darstellung von β -Naphthol aus der Naphthalinsulfosäure auf der Schmelze sich abscheidende β -Naphtholnatrium abzuschöpfen und für die Natriumamidschmelze zu verwenden.

Ferner kann man, anstatt Naphthalin als Verdünnungsmittel zuzusetzen, auch andere gegen Natriumamid möglichst indifferente Stoffe, wie Paraffin, Chinolin und höhere Kohlenwasserstoffe der Schmelze zufügen. Auch bei Abwesenheit von solchen Verdünnungsmitteln erhält man aus β -Naphthol das 1·6-Aminonaphthol, wenn auch in geringerer Ausbeute. Es empfiehlt sich in diesem Falle die Temperatur der Schmelze etwas niedriger, auf 200 bis 210°, zu halten.

Beispiel 2.

Ersetzt man in Beispiel 1 das β -Naphthol durch die gleiche Menge α -Naphthol, so erhält man vorzugsweise ein Aminonaphthol, das nach den bisherigen Untersuchungen als 1·5-Aminonaphthol anzusprechen ist. Es zeigt nämlich die in der Patentschrift 49448, Kl. 22, angegebenen Eigenschaften; insbesondere liefert es bei der Kupplung mit Diazonaphthalinsulfosäure den charakteristischen kornblumenblauen Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminonaphtholen, darin bestehend, daß man Naphthole oder deren Alkalisalze mit Natriumamid, zweckmäßig unter Zusatz von gegen Natriumamid möglichst indifferenten Stoffen, auf höhere Temperaturen erhitzt.

Fr. P. 359064. Zusatz vom 23. August 1905.

PATENTANMELDUNG C. 13536 *). KL. 12q.
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung der 1·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure.

Vom 6. April 1905.

Ausgelegt den 27. August 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung der 1·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure, darin bestehend, daß die</p>	<p>1·5-Amidonaphthol-2·7-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird.</p>
--	--

PATENTANMELDUNG C. 13453. KL. 12q.
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen arylierten Diaminonaphthalin-6·8-disulfosäure.

Vom 8. März 1905.

Ausgelegt den 26. April 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen arylierten Diaminonaphthalin-6·8-disulfosäure, darin bestehend, daß man das Dinatrium-</p>	<p>oder Dikaliumsalz der 1-Naphthylamin-3·6·8-trisulfosäure mit Anilin o- oder p-Toluidin bei Gegenwart von Salzen dieser Basen oder analog wirkenden Kondensationsmitteln erhitzt.</p>
---	---

PATENTANMELDUNG A. 12702. KL. 12q.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren.

Vom 30. Dezember 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren, darin bestehend, daß man die 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure mit</p>	<p>primären aromatischen Basen und einer wäßrigen Lösung der salzsauren Salze der entsprechenden Basen unter Druck auf höhere Temperatur erhitzt.</p>
--	---

No. 170045. (G. 16967.) KL. 12o.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

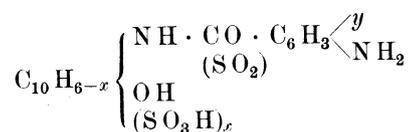
Verfahren zur Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren.

Vom 1. Juni 1902.

Ausgelegt den 25. Januar 1904. — Erteilt den 8. März 1906.

<p>Über die Einwirkung von Nitro- bzw. Acetamidoarylsäurechloriden auf Amidonaphtholsulfosäuren, sowie über die Eigenschaften solcher Kondensationsprodukte ist bisher nichts bekannt geworden. Es wurde nun gefunden, daß genannte Körper sehr leicht schon bei mäßiger Temperatur und in wäßriger Lösung bzw. Suspension aufeinander einwirken und daß die so erhältlichen Nitro- bzw. Acetamidoaryl-</p>	<p>acidylamidonaphtholsulfosäuren durch nachfolgende Reduktion bzw. Verseifung in neue Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren übergeführt werden können, welche äußerst wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen bilden. Die nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren der allgemeinen Formel:</p>
---	--

*) Siehe Nachtrag.



(wobei γ = Wasserstoff, Methyl, Nitro, Methoxyl, usw. bedeuten kann) sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine heteronucleare diazotierbare Aminogruppe im Arylacidylrest enthalten. Sie unterscheiden sich dadurch prinzipiell von den zurzeit bekannten Acidyl- bzw. Arylacidylamidonaphtholsulfosäuren der Patentschriften 54662²², 63074²², 113892²² sowie den durch Reduktion der Dinitroarylamidonaphtholsulfosäuren des D. R. P. 101286²² erhältlichen Amidoarylamidonaphtholsulfosäuren, da diese Verbindungen sich im Gegensatz hierzu nicht mehr diazotieren lassen.

Von den als Ausgangsmaterial dienenden Amidonaphtholsulfosäuren unterscheiden sich die neuen Amidoarylacidyl-derivate dadurch, daß sie durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt werden, welche bei Behandlung mit Alkalien gelb- bis blaurote Farbstoffe liefern, während die entsprechenden Diazonaphtholsulfosäuren durch Alkali in violette bis schwarze Farbkörper umgewandelt werden.

Durch Kombination der Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren mit Diazoverbindungen entstehen Farbstoffe, welche sich auf der Faser weiter diazotieren lassen und die wertvolle Eigenschaften besitzen, durch Kuppung auf der Faser z. B. mit β -Naphthol oder m-Toluyldiamin helle, klare Töne von vorwiegend orangeroter bis blauroter Nuance zu liefern. Im Gegensatz hierzu lassen sich mittelst der von Amidonaphtholsulfosäuren sich ableitenden Azofarbstoffe (Diaminschwarz, Oxaminviolett usw.) durch Entwickeln auf der Faser nur dunkle, d. h. blaue bis schwarze Töne erzeugen. Die Erzeugung von roten Nuancen auf der Faser nach dem Diazotierungsverfahren war bisher ausschließlich auf das sogenannte Primulinrot beschränkt. Durch die Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren und deren Einführung als Azokomponenten wird nun die Erzeugung von verschiedenartigst nuancierten roten Entwicklerfarbstoffen ermöglicht und somit eine in der Reihe der Entwicklerfarbstoffe bisher bestehende Lücke ausgefüllt.

Die nachstehenden Beispiele mögen das Verfahren zur Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren erläutern.

Beispiel 1.

36 Teile 2 · 5 · 7-Amidonaphtholmonosulfosäure werden in 300 bis 400 Teilen Wasser und der zur Neutralisation notwendigen Menge

Soda gelöst, mit 20 Teilen Natriumacetat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit gutem Rührwerk versehenen Kessel mit 30 bis 35 Teilen bzw. mit so viel m-Nitrobenzoylchlorid behandelt, bis eine mit Salzsäure und Natriumnitrit versetzte Probe beim Alkalischemachen keine Farbenreaktion mehr zeigt.

Die zum Teil kristallinisch ausgeschiedene Nitrobenzamidonaphtholsulfosäure 2 · 5 · 7 kann durch Ausfällen mittelst Kochsalzlösung isoliert werden oder auch direkt zur Weiterverarbeitung gelangen.

Zu diesem Zwecke werden 15 Teile Essigsäure und im Verlauf von mehreren Stunden 100 bis 200 Teile fein verteiltes Eisen unter Rühren und Erhitzen eingetragen, bis eine mit Soda neutralisierte Probe einen farblosen Auslauf zeigt. Dann wird die kochende Lösung mit Soda neutralisiert, vom Eisenschlamm abfiltriert und die Amidobenzamidonaphtholsulfosäure durch Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag gefällt und durch Abfiltrieren isoliert.

Mit salpetriger Säure liefert die neue Säure eine schwerlösliche gelbliche Diazoverbindung, welche beim Alkalischemachen einen roten, schwerlöslichen Farbstoff liefert.

Wird im obigen Beispiel das m-Nitrobenzoylchlorid durch o- oder p-Nitrobenzoylchlorid ersetzt, oder werden die Methyl-, Chlor- oder Alkyloxyderivate von Nitrobenzoylchlorid verwendet, so entstehen in gleicher Weise die entsprechenden Amido-, Methyl-, Chlor- und Alkyloxyarylamidonaphtholsulfosäuren.

An Stelle der Amidonaphtholsulfosäure 2 · 5 · 7 können andere Amidonaphtholsulfosäuren, insbesondere die Amidonaphtholsulfosäure 2 · 8 · 6 Verwendung finden.

Beispiel 2.

36 Teile Amidonaphtholmonosulfosäure 2 · 8 · 6 werden in neutraler, mit etwa 20 Teilen Natriumacetat versetzter wäßriger Lösung mit etwa 35 Teilen m-Nitrobenzoylchlorid am Rührwerk digeriert, bis die Reaktion auf Amidonaphtholsulfosäure vollkommen verschwunden ist. Dann werden 10 Teile Essigsäure und, nach und nach bei 80 bis 100° C, 200 Teile Eisenpulver eingetragen, bis die Reduktion beendet ist.

Man neutralisiert mit Soda und fällt aus dem Filtrat die neue Säure durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure aus oder verarbeitet die Säure nach der Titration mittelst Diazobenzol in Lösung weiter.

Beispiel 3.

100 Teile Amidonaphtholdisulfosäure 1 · 8 · 3 · 6 werden in 500 Teilen Wasser und der

zur Neutralisation notwendigen Menge Soda gelöst, dann werden 200 Teile einer 20-prozentigen Natriumacetatlösung hinzugesetzt und bei einer Temperatur von 30 bis 50° unter gutem Rühren etwa 70 Teile o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid zugesetzt bzw. so viel, bis eine mit Nitrit und Salzsäure versetzte Probe beim Alkalischemachen keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Dann werden im Verlauf von etwa 10 Stunden etwa 30 Teile Essigsäure und 300 bis 400 Teile Gußspäne bei annähernd 100° eingetragen und gerührt, bis die Reaktion beendet ist.

Dann neutralisiert man mittelst Soda und filtriert vom Eisenschlamm ab. Die Lösung enthält das Natronsalz der neuen Amidotolylsulfamidonaphtholdisulfosäure 1·8·3·6. Da die neue Säure sowohl als ihre Salze in Wasser sehr löslich sind, so wird die Lösung zweckmäßig nach Bestimmung des Gehaltes an reiner Säure mittelst Diazobenzol direkt weiterverarbeitet.

Wird an Stelle von o-Nitrotoluol-p-sulfochlorid das isomere p-Nitrotoluol-o-sulfochlorid oder das Nitrobenzolsulfochlorid oder die Chlornitro- oder Alkyloxynitrobenzolsulfochloride (aus o-Nitroanisol mittelst Chlorsulfonsäure leicht erhältlich) verwendet, so werden in gleicher Weise die entsprechenden Amido-, Amidochlor-, Alkyloxyarylsulfamidonaphtholsulfoderivate gewonnen.

Zur Gewinnung der Amidonitroarylacidylamidonaphtholderivate geht man von den Dinitroarylsäurechloriden oder von den Nitroacetylamidoarylsäurechloriden aus.

Beispiel 4.

36 Teile 2·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure werden in neutraler wäßriger Lösung unter Zusatz von 20 Teilen Acetat mit 40 Teilen fein verteiltem oder in Benzol gelöstem Dinitrobenzoylchlorid 1·3·5 so lange bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, bis die Amidonaphtholsulfosäure verschwunden.

Die Dinitrobenzamidonaphtholsulfosäure scheidet sich fast vollständig in Form mikroskopischer Nadelchen ab. Dieselben werden abfiltriert und mit einer verdünnten Schwefelnatriumlösung so lange digeriert, bis eine an-

gesäuerte und mit Nitrit titrierte Probe die Bildung einer Amidogruppe anzeigt. Dann wird die Nitroamidobenzamidonaphtholsulfosäure durch Aussalzen isoliert.

In analoger Weise werden aus Dinitro-p-toluolsulfochlorid die Nitroamidotoluolsulfamidonaphtholsulfosäuren gewonnen.

Beispiel 5.

Wird in den Beispielen 1 und 2 an Stelle von Nitrobenzoylchlorid bzw. Nitrobenzolsulfochlorid Acetamidobenzoylchlorid (wie es z. B. aus der Acetamidobenzoesäure mittelst Phosphor-pentachlorid erhalten wird) oder Acetamidobenzolsulfochlorid (wie solches aus Acetanilid und Chlorsulfonsäure oder Acetamidobenzolsulfosäure und Phosphor-pentachlorid erhältlich ist) verwendet, so entstehen ganz in derselben Weise die Acetylamidobenzolcarbamido- bzw. -sulfamidonaphtholsulfosäuren, die ihrerseits beim mehrstündigen Erwärmen mittelst 2- bis 5-prozentiger Natronlauge unter Abspaltung der Acetylgruppe in die entsprechenden Amidobenzolacidylamidonaphtholderivate übergehen.

An Stelle von Acetamidobenzoylchlorid können die Chloride der durch Nitrieren der Acet-m-amidobenzoesäuren erhältlichen Nitroacetamidobenzoesäuren und an Stelle von Acetamidobenzolsulfochlorid können die Chloride der durch Nitrieren der Acetamidobenzolsulfosäuren und deren Analogen erhältlichen Nitroacetamidobenzolsulfosäuren Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Amidonaphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß die durch Einwirkung von Nitro- bzw. Acetamidoarylsäurechloriden auf Amidonaphtholsulfosäuren erhältlichen Nitro- bzw.

Acetamidoarylacidylamidonaphtholsulfosäuren reduziert bzw. mit Verseifungsmitteln behandelt werden.

Fr. P. 321640 und Zusatz vom 29. Mai 1905. (Enthält gleichzeitig die Darstellung von Azofarbstoffen).

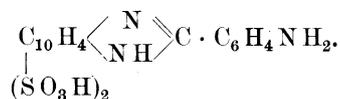
No. 167139. (A. 11509.) Kl. 12p.
 AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminoxyderivaten des Phenyl-naphthimidazols.

Vom 22. November 1904.

Ausgelegt den 11. September 1905. Erteilt den 27. November 1905.

Läßt man Nitroderivate des Benzaldehyds auf o-Naphthylendiaminsulfosäuren einwirken, behandelt die entstandenen Nitrobenzylidenverbindungen zunächst mit Säuren und dann mit Reduktionsmitteln, bezw. vereinigt diese beiden Operationen in einer einzigen, so entstehen Aminophenyl-naphthimidazolsulfosäuren, welche nach folgender typischen Formel zusammengesetzt sind:



Es hat sich nun gezeigt, daß diese Sulfosäuren beim Verschmelzen mit Ätzalkalien ihre Sulfogruppen bezw. eine derselben gegen die Hydroxylgruppe austauschen und in Oxyamino-derivate übergehen.

Diese Tatsache ist überraschend, da im voraus nicht angenommen werden konnte, daß die Imidazolgruppe dem Einflusse schmelzenden Alkalis widersteht; man hätte vielmehr erwarten müssen, daß diese Gruppe aufgespalten wird und eine tieferegreifende Zersetzung hierbei stattfindet. Beobachtungen des Erfinders haben nun gezeigt, daß letzteres nicht der Fall ist, daß vielmehr bei der Einwirkung von Ätzalkalien die Reaktion sich so leiten läßt, daß lediglich die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, wobei die entsprechenden Aminoxyderivate entstehen, ohne daß eine wesentliche Zerstörung des Moleküls oder das Auftreten von Nebenprodukten erfolgt.

Die als Ausgangsmaterial dienenden o-Naphthylendiaminsulfosäuren lassen sich erhalten durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Naphthylaminsulfosäuren, bei welchen die Azogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt, und darauffolgende Reduktion des Azofarbstoffes.

Beispiel 1.

34 kg des sauren Natronsalzes der 1·2-Naphthylendiamin-5·7-disulfosäure werden in Wasser gelöst; zu der angesäuerten, etwa 60° warmen Lösung gibt man eine Lösung von 15,1 kg m-Nitrobenzaldehyd in 36 kg Bisulfid-Lösung von 33 pCt in 200 l Wasser. Nach kurzem Rühren beginnt bereits die Ausscheidung der Imidazolverbindung in Form eines sandigen, graugelben Pulvers. Man hält die Temperatur

einige Stunden bei 60°, läßt erkalten und filtriert ab.

Zur Reduktion der Nitrogruppe wird das Imidazol mit Wasser angeschlämmt und mittelst Kreide neutralisiert; die erhaltene breiförmige Masse trägt man nach und nach ein in ein Reduktionsgemisch, erhalten durch Aufkochen von 50 Teilen Eisenspänen, 5 Teilen Salzsäure und 100 Teilen Wasser. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda alkalisch gemacht, abfiltriert und zur Trockne eingedampft.

Die Abschmelzung geschieht in der Weise, daß man 46 Teile der in vorstehend beschriebener Weise erhaltenen Trockensubstanz einträgt in ein auf etwa 130° erwärmtes Gemisch von 70 Teilen Kalihydrat und 20 Teilen Wasser. Die Temperatur wird allmählich bis auf 170° gesteigert. Nach Verlauf etwa einer Stunde wird die Schmelze auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird die als fleischfarbendes Pulver sich abscheidende Aminoxyphenyl-naphthimidazolsulfosäure abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Es ist nicht erforderlich, vor der Verschmelzung die erhaltene Aminosulfosäure vollkommen zur Trockne einzudampfen, sondern man kann der Einfachheit halber auch die Lösung nur soweit eindampfen, als notwendig ist, um nach Zusatz des Ätzalkalis direkt verschmelzen zu können.

An Stelle der in dem Beispiel erwähnten Naphthylendiaminsulfosäuren können andere o-Naphthylendiaminsulfosäuren angewendet werden; ebenso kann an Stelle des m-Nitrobenzaldehyd benutzt werden bezw. Benzaldehyd-derivate, welche neben der Nitrogruppe noch andere Substituenten enthalten.

Die vorstehend erwähnte 3-Aminophenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure bildet ein gelbliches Pulver, das sich ziemlich leicht in Wasser und leicht in Alkalien löst. Sie läßt sich aus ihren sauren Lösungen aussalzen.

Die aus ihr durch Verschmelzen erhaltene 3-Aminophenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure bildet ein wenig gefärbtes Pulver, das sich in Wasser schwer löst. In Alkalien löst sich diese Säure leicht; beim Ansäuern dieser Lösungen mit Mineralsäuren oder Essigsäure wird die freie Sulfosäure gefällt.

Beispiel 2.

53 Teile Sulfanilsäureazo-2-naphthylamin-5·7-disulfosäure werden in der üblichen Weise

mit 45 Teilen Zinnchlorür und 100 Teilen Salzsäure 12° Bé. reduziert. In die so erhaltene Flüssigkeit läßt man unter Rühren bei 50 bis 80° 15 Teile p-Nitrobenzaldehyd, in 100 Teilen Essigsäure 40prozentig gelöst, einlaufen. Nach etwa 5stündigem Rühren bei 60 bis 70° wird abgekühlt und das Kondensationsprodukt abfiltriert. Durch Erwärmen mit Sodalösung wird eine zinnfreie Lösung des Natriumsalzes der Nitrophenylnaphthimidazoldisulfosäure erhalten, das sich beim Erkalten goldgelb ausscheidet. Die Lösung dieses Salzes wird in ein heißes Gemisch aus 100 Teilen Eisenspänen, 200 Teilen Wasser und 10 Teilen Salzsäure 12° Bé. eingetragen. Man kocht etwa 1 Stunde, fällt das Eisen durch Soda aus und säuert die filtrierte Flüssigkeit an. Die 4-Aminophenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure scheidet sich als gelber Körper aus, der gepreßt und getrocknet wird. Die Säure ist wie die isomere Verbindung des vorigen Beispiels ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkalien.

Schmilzt man 1 Teil der so erhaltenen Verbindung mit 4 Teilen Ätznatron und wenig Wasser 1 Stunde bei 170°, so entsteht die 4-Aminophenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure. Man gießt die Schmelze auf Eis, säuert mit Salzsäure an und filtriert die neue Säure ab, die gewaschen und getrocknet wird. Zerrieben stellt sie ein gelbliches Pulver dar, schwer in Wasser, leicht in Alkalien löslich.

Beispiel 3.

32 Teile 2·3-Naphthylendiamin-5·7-disulfosäure (Patentschrift 86448 der Kl. 12) werden in 500 Teilen Wasser heiß gelöst. Nach Zusatz von 6 Teilen Salzsäure 12° Bé. läßt man eine Lösung von 15 Teilen m-Nitrobenzaldehyd in 50 Teile Alkohol langsam einfließen und rührt dann noch etwa 6 Stunden bei 60 bis 70°. Man neutralisiert mit Kreide und reduziert, wie oben beschrieben, mit Eisenchlorür. Aus der vom Eisen befreiten Reduktionslauge wird durch Salzsäure die 3-Aminophenyl-2·3-naphthimidazol-5·7-disulfosäure gefällt. In trockenem Zustande bildet diese ein blaßgelbes Pulver, das wenig in Wasser, leicht in Alkalien löslich mit gelbgrüner Fluoreszenz ist.

Nach Art der vorstehenden Beispiele mit Ätzkali bei 180 bis 190° verschmolzen, liefert diese Disulfosäure die 3-Aminophenyl-5-oxy-2·3-naphthimidazol-7-sulfosäure. Diese Säure bildet ein gelblichgraues Pulver; sie ist in Wasser schwer, in Alkalien leicht löslich.

Beispiel 4.

Eine durch Reduktion des Azofarbstoffes, Sulfanilsäureazo-2-Naphthylamin-5·7-disulfosäure entstandene saure Lösung von 1·2-Naphthylendiamin-5·7-disulfosäure wird mit der molekularen Menge 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd-6-sulfosäure mehrere Stunden erwärmt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich aus der konzentrierten Lösung zum Teil aus in kristallinischer Form. Durch Reduktion in der beschriebenen Weise erhält man die sehr leicht lösliche 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfo-phenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure, die sich aus konzentrierter alkalischer Lösung durch Essigsäure fällen läßt. Sie bildet ein gelbes Pulver.

Wird diese Naphthimidazolsulfosäure 1 Stunde lang bei 180° mit Ätzkali oder Ätznatron verschmolzen, so liefert sie beim Fällen der in Wasser gelösten Reaktionsmasse mit Säure und Kochsalz die 3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfo-phenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure als graues, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

An Stelle der in den vorhergehenden Beispielen angewendeten Sulfosäuren können andere o-Naphthylendiaminsulfosäuren verwendet werden, wie z. B. die 1·2-Naphthylendiamin-6-sulfosäure und die 1·2-Naphthylendiamin-4·8-disulfosäure.

Die neuen Verbindungen sollen als Zwischenprodukte für die Farbstofffabrikation Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminooxyderivaten des Phenyl-naphthimidazols, darin bestehend, daß man diejenigen Aminophenyl-naphthimidazolsulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, welche durch Einwirkung von Nitroderivaten des Benzaldehyds auf o-Naphthylendiaminsulfosäuren, Erwärmen der so gewonnenen Kondensationsprodukte in saurer Lösung und nachfolgende oder gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppe erhalten werden.

Fr. P. 361543 vom 8. Juni 1905. E. P. 11759 vom 5. Juli 1905. Die Darstellung von μ -Methyl- resp. Phenyl (m-Nitro-, m-Amino- und o-Carboxyphenyl)-1·2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure durch direkte Einwirkung von Essigsäureanhydrid resp. Nitrobenzoylchlorid oder Phthalsäureanhydrid auf 1·2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure, sowie die Verwendung der Verbindungen zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen ist in D. R. P. 172319 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschrieben. Über die Verwendung von Aminophenyl-naphthyltriazolsulfosäuren zur Darstellung von Lack-Farbstoffen vergl. D. R. P. 170477.

No. 181178. (A. 12617.) Kl. 12 p.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von μ -substituierten Derivaten der 5-Oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure.

Vom 30. November 1905.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Durch Patent 167139 ist ein Verfahren zur Darstellung von Aminooxyderivaten des Phenyl-naphthimidazols geschützt, welches darin besteht, daß man solche Aminophenyl-naphthimidazoldisulfosäuren mit Ätzalkalien verschmilzt, bei welchen zum Aufbau Nitroderivate des Benzaldehyds verwendet wurden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Verschmelzung zu Oxyderivaten auch bei μ -substituierten Derivaten der 1·2-Naphthimidazol-5·7-disulfosäure gelingt, welche nicht vermittelt Nitroderivaten des Benzaldehyds aufgebaut sind, sondern unter Anwendung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden, von denen die letzteren entweder keine Substituenten oder andere als die Nitro- bzw. Aminogruppe enthalten.

Beispiel 1.

Eine saure Lösung von 34 Teilen 1·2-Diaminonaphthalin-5·7-disulfosäure oder die entsprechende Menge des bei der Reduktion von Sulfanilsäure-azo-2-naphthylamin-5·7-disulfosäure unmittelbar entstehenden Rohproduktes wird mit 11 Teilen Benzaldehyd einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Phenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure abfiltriert und nötigenfalls durch Umlösen gereinigt.

Beispiel 2.

14 Teile p-Nitranilin werden mit 50 Teilen HCl von 12° Bé. und 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert und mit einer Lösung von 35 Teilen 2-naphthylamin-5·7-disulfosaurem Natrium zum Azofarbstoff vereinigt. Nach beendeter Kombination erwärmt man die rote Lösung und setzt ihr langsam 11 Teile Benzaldehyd zu. Es bildet sich zunächst die dunkelviolett gefärbte Benzylidenaminoazoverbindung, die sich beim Kochen schnell in das Triazinderivat umlagert, was man an der Entfärbung der Lösung erkennt. Beim Erkalten scheidet sich eventuell nach Zusatz von wenig Kochsalz die Phenyl-naphthodihydro- α -triazin-5·7-disulfosäure ab. Sie läßt sich in Form von gelblichen Kristallen aus heißem H₂O erhalten, in dem sie leicht löslich ist. In kaltem Wasser löst sie sich wenig. Das neutrale Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Kocht man vorstehende Nitroverbindung mit 300 Teilen Eisenspänen und 30

Teilen HCl von 12° Bé. in 500 Teilen Wasser, so findet Reduktion der Nitrogruppe und gleichzeitige Spaltung in p-Phenylendiamin und Phenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure statt, die aus der durch Soda vom Eisen befreiten, mit Salzsäure angesäuerten heißen Lösung in feinen Nadelchen kristallisiert. Trocken und zerrieben stellt sie ein weißes Pulver dar, vermutlich das Mononatriumsalz. Das Produkt ist identisch mit der nach Beispiel 1 erhaltenen Säure. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das neutrale Natriumsalz löst sich leicht in Wasser mit grüner Fluoreszenz.

Die Überführung der nach Beispiel 1 oder 2 gewonnenen μ -Phenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure in das Oxyderivat geschieht in folgender Weise.

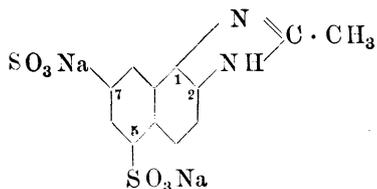
1 Teil des wie vorstehend hergestellten Produkts wird mit 6 Teilen 50-prozentiger Kalilauge 2 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird die neue μ -Phenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure ausgesäuert. Sie bildet trocken ein fast weißes Pulver, das schwer in Wasser, leicht in Alkalien löslich ist.

Beispiel 3.

In die Farbmasse, entstanden durch Kombination der Diazolösung aus 13,8 kg p-Nitranilin und 34,7 kg 2·5·7-naphthylamindisulfosaurem Natron, läßt man bei 15° C unter Rühren die 4,4 kg Reingehalt entsprechende Menge Acetaldehyd einlaufen.

Die Bildung der Anhydroverbindung ist nach kurzer Zeit beendet; alsdann wird die Temperatur langsam gesteigert und 1 Stunde auf 95° gehalten, wobei unter Triazinbildung eine braungelb gefärbte Lösung entsteht, aus welcher das Triazin durch Kochsalz abgeschieden wird. Nach der Reduktion mit Eisen und Salzsäure wird das Reaktionsprodukt durch Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Die so erhaltene Verbindung ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, schwach gelblich gefärbtes Pulver, das wahrscheinlich das saure Natriumsalz darstellt; in Alkalien ist es leicht löslich. Andererseits kann man nach der Reduktion das Eisen mittelst Soda entfernen, die Reduktionsflüssigkeit zur Trockne und das imidazoldisulfosaure Natrium in dieser Form zur Verschmelzung bringen.

Zur Überführung in die Oxyimidazolmonosulfosäure werden 38,6 kg des so gebildeten imidazoldisulfosauren Natrons folgender Konstitution:

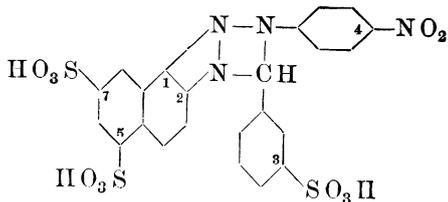


in 200 kg Kalilauge von 50 pCt eingetragen und unter Rühren erhitzt. Die Schmelze wird etwa 1 Stunde auf 170° gehalten, auf Eis gebracht und mit Salzsäure gefällt. An der Luft färbt sich der Niederschlag leicht rötlich und bildet nach dem Trocknen ein schwach rötlichgraues Pulver.

Die μ -Methyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich mit blauer Fluoreszenz in kohlen-sauren oder kaustischen Alkalien, aus deren Lösung sie durch Säuren wieder als rein weißer Niederschlag gefällt wird.

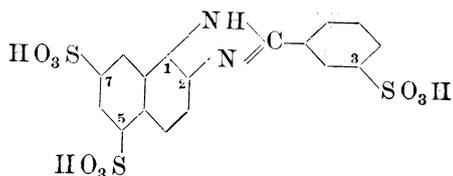
Beispiel 4.

14 Teile p-Nitranilin werden mit 50 Teilen Salzsäure von 12° Bé. und 7 Teilen Nitrit diazotiert und mit 35 Teilen 2-Naphthylamin-5·7-disulfosäure (neutrales Natriumsalz) kombiniert. Die saure Farblösung wird mit der molekularen Menge Benzaldehyd-3-sulfosäure gekocht und die wenig gefärbte Lösung des Triazins mit Kochsalz versetzt. Beim Erkalten kristallisiert die 3-Sulfo-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1·2-naphthodihydro- α -triazin-5·7-disulfosäure



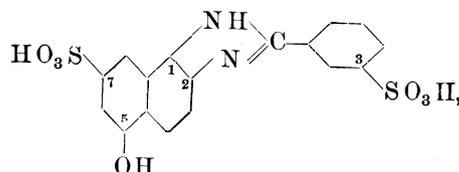
bezw. ihr saures Natriumsalz aus als rötlich-gelber Körper.

Durch Reduktion mit Eisenchlorür erhält man die μ -3-Sulfophenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure



als farbloses, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Aus saurer Lösung läßt sich die Trisulfosäure aussalzen.

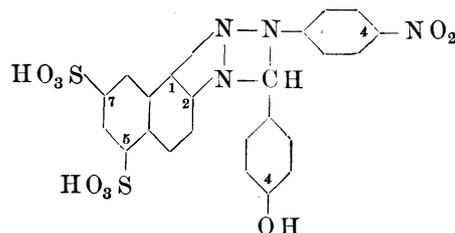
Zur Abschmelzung wird 1 Teil dieser Verbindung mit 4 Teilen Kalilauge (60 prozentig) bei 175° während etwa 1 Stunde verschmolzen. Man gelangt so zur μ -3-Sulfophenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure



die aus der in Wasser gelösten Schmelze durch Mineralsäure gelblichweiß abgeschieden wird.

Beispiel 5.

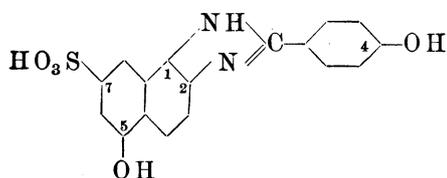
Ersetzt man in Beispiel 2 die 11 Teile Benzaldehyd durch 12 Teile p-Oxybenzaldehyd und verfährt im übrigen wie dort angegeben, so fällt aus der heißen sauren Lösung auf Zusatz von Kochsalz das saure Natriumsalz der 4-Oxy-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1·2-naphthodihydro- α -triazin-5·7-disulfosäure



als Harz aus, das bald erstarrt. Die gelbe Verbindung löst sich in Wasser mit gelblicher Farbe, die durch Soda gelb, durch Ätzalkalien intensiv orange wird.

Man kocht die Lösung des Triazins mit 50 Teilen Eisenspänen und 5 Teilen Salzsäure von 12° Bé. etwa 3/4 Stunde, macht soda-alkalisch und säuert die μ -4-Oxyphenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure aus. Nach dem Auswaschen des p-Phenylendiamins kann die Säure getrocknet werden. Sie stellt ein wenig grau gefärbtes Pulver dar, das in Alkalien leicht löslich ist mit gelblicher Farbe.

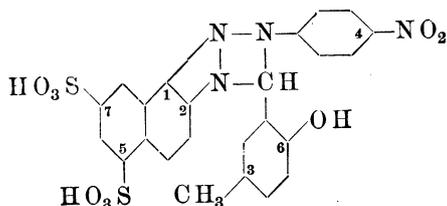
Diese Oxyphenylnaphthimidazoldisulfosäure wird mit 5 Teilen Kalilauge (50 prozentig) verschmolzen, wobei man die Temperatur etwa 1 Stunde auf 170 bis 175° hält. Mit guter Ausbeute und in vorzüglicher Reinheit erhält man durch Ansäuern der Schmelze die μ -4-Oxyphenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure



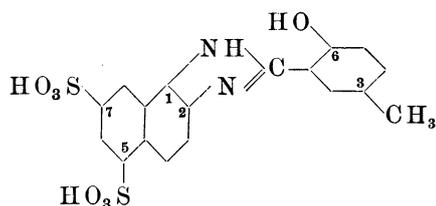
als farblosen Körper, leicht in Alkalien löslich.

Beispiel 6.

Verwendet man in Beispiel 5 an Stelle von 12 Teilen p-Oxybenzaldehyd 13 Teile Oxytoluylaldehyd ($\text{COH}:\text{CH}_3:\text{OH} = 1:3:6$), so gewinnt man einen dem Triazin des vorigen Beispiels sehr ähnlichen Körper, das saure Natriumsalz der 6-Oxy-3-methyl-C-phenyl-4-nitro-N-phenyl-1·2-naphthodihydro- α -triazin-5·7-disulfosäure:

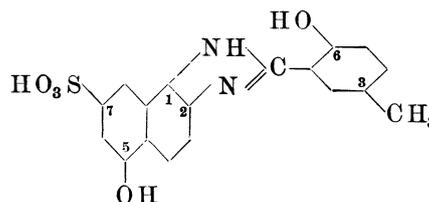


Die durch Reduktion des vorstehenden Triazin-derivats gebildete μ -6-Oxy-3-methyl-phenyl-1·2-naphthimidazol-5·7-disulfosäure ist farblos,



in Alkalien leicht löslich.

Mit Ätzkali, unter den oben genannten Bedingungen verschmolzen, geht sie in μ -6-Oxy-3-methylphenyl-5-oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure

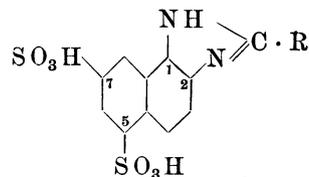


über. Diese bildet ein fast farbloses Pulver, das sich leicht in Alkalien löst.

In sodaalkalischer Lösung verbinden sich die vorstehend beschriebenen Oximidazolsulfosäuren mit Diazoverbindungen unter Bildung von rein roten bis blauen Azofarbstoffen, die alle substantiven Charakter besitzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von μ -substituierten Derivaten der 5-Oxy-1·2-naphthimidazol-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man die entsprechenden Derivate der 1·2-Naphthimidazol-5·7-disulfosäure von der allgemeinen Formel:



(R = Alkyl oder Aryl bzw. substituiertes Aryl, wobei die Substitution durch die Nitro- oder Aminogruppe ausgenommen ist) mit Ätzalkalien verschmilzt.

E. P. 20780 vom 13. Oktober 1905. 21175 vom 13. Oktober 1905. Vergl. D. R. P. 180031 S. 183.

No. 172981. (C. 13534.) Kl. 12p.

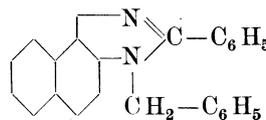
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphthobenzaldehydin- und 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.

Vom 7. April 1905.

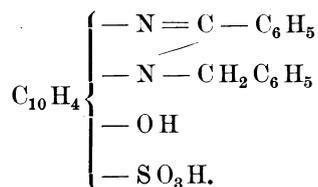
Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Durch die Versuche von Hinsberg und Kohler (Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 29 [1896], S. 1502) ist bekannt geworden, daß sich das 1·2-Naphthylendiamin unter geeigneten Bedingungen mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu einem Körper der Konstitution



vereinigt, den die Entdecker als Naphthobenzal-

dehydin bezeichnet haben. Während die Bildung dieses Körpers verhältnismäßig schwierig ist und die Reaktion zunächst nur zur Monobenzylidenverbindung führt, hat sich gezeigt, daß bei Anwendung eines Oxysulfoderivates des 1·2-Naphthylendiamins, d. h. einer Diaminonaphtholsulfosäure, die man durch Reduktion geeignet konstituierter Azoderivate der entsprechenden Aminonaphtholsulfosäure erhält, die Kondensation mit Benzaldehyd oder dessen Substitutionsprodukten in dem oben beschriebenen Sinne sich schon mit Leichtigkeit in wäßriger Lösung vollzieht. Man gelangt so zu Säuren der Formel:



Wertvolle Substitutionsprodukte entstehen namentlich bei Verwendung der 1·2-Naphthylendiamin-5-naphthol-7-sulfosäure.

Wird an Stelle von Benzaldehyd m-Amino- (bezw. Nitro-) benzaldehyd verwendet, so erhält man, da auf diese Weise primäre Aminogruppen in die seitlichen Benzolkerne eingeführt werden können, Säuren, welche die Eigenschaft zeigen, sich mit Diazokörpern in alkalischer Lösung zu Azoderivaten zu vereinigen.

Beispiel:

25,4 kg 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure werden in Wasser suspendiert, man fügt

dann 21,2 kg Benzaldehyd hinzu und kocht unter gutem Rühren so lange, bis die Diaminosäure verschwunden ist. Die 5-Oxynaphthobenzaldehydin-7-sulfosäure scheidet sich vollständig ab. Man filtriert ab, wäscht aus und trocknet. Die so erhaltene Säure wird sofort rein als gelbliches Pulver erhalten, das sich leicht in Alkalien löst. Das Natronsalz kristallisiert in Blättchen. Seine Lösungen geben mit Chlorkalk eine charakteristische braungelbe Färbung.

Ersetzt man den Benzaldehyd durch 24,2 kg m-Aminobenzaldehyd, so erhält man in gleicher Weise die 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, die auch entsteht, wenn man mit m-Nitrobenzaldehyd kondensiert und das Reaktionsprodukt mit Eisen und Essigsäure reduziert. Sie ist in Wasser schwer löslich. Ihr Natronsalz löst sich ziemlich leicht in Wasser. Durch salpetrige Säure wird sie in eine Tetrazoverbindung übergeführt, die gelb gefärbt ist und mit Sodalösung eine rote Färbung gibt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphthobenzaldehydin- und 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man Benzaldehyd bezw. m-Amino- oder m-Nitrobenzaldehyd mit 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure im Verhältnis von 2:1 Molekülen in wäßriger Lösung oder Suspension erwärmt und bei Anwendung der Nitroverbindung das Kondensationsprodukt reduziert.

Fr. P. 361393 vom 18. April 1905.

No. 175023. (C. 14024.) Kl. 12 p.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

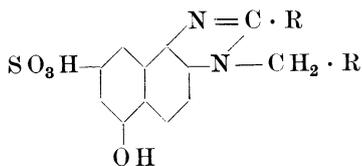
Verfahren zur Darstellung der 5-Oxynaphthomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.

Zusatz zum Patente 172981 vom 7. April 1905.

Vom 24. Oktober 1905.

Ausgelegt den 23. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Durch Patent 172981 ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxynaphthobenzaldehydinsulfosäuren der allgemeinen Formel



geschützt, wobei R Phenyl oder Aminophenyl bedeutet. Es wurde nun gefunden, daß sich Körper von analoger Konstitution erhalten lassen, in denen die beiden mit R bezeichneten Radikale nicht gleich, sondern voneinander verschieden sind. Wenn man nämlich zunächst ein Molekül eines Aldehyds in Form seiner Bisulfitverbindung auf 1 Molekül der 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure einwirken läßt, so erhält man ein Zwischenprodukt (Mono-

benzylidenverbindung), das in dem Zustande ist, sich mit einem weiteren Molekül eines anderen Aldehyds zu der entsprechenden Benzaldehydinverbindung zu kondensieren.

Beispiel:

12,1 kg m-Aminobenzaldehyd werden durch Erwärmen mit etwas mehr als der theoretischen Menge Bisulfit in Lösung gebracht und diese Lösung mit einer solchen von 25,4 kg 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure vermischt. Die Lösung färbt sich sofort schwach gelb. Man erhitzt dann zum Sieden und hält etwa 1 Stunde auf Kochtemperatur. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert und, nachdem durch Erwärmen die schweflige Säure entfernt ist, der gebildete Niederschlag abfiltriert.

Der so erhaltene Zwischenkörper wird in Soda gelöst und eine Lösung von 10,6 kg Benzaldehyd in Bisulfit hinzugegeben; man läßt etwa 1 Stunde kochen, säuert an und filtriert die gebildete Säure ab. Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn man an Stelle des m-Aminobenzaldehyds m-Nitrobenzaldehyd verwendet und das Endprodukt reduziert. Dieselbe zeigt folgende Eigenschaften: Sie ist ein schwach gelblich gefärbter, in Wasser und Alkohol schwer löslicher amorpher Körper, der sowohl saure wie schwach basische Eigenschaften besitzt. Die Verbindung löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Essigsäure oder

Acetaten gefällt. Sie läßt sich leicht diazotieren. Die gelb gefärbte unlösliche Diazoverbindung wird durch Zusatz von Soda scharlachrot gefärbt. In alkalischer Lösung verbindet sich die Oxynaphthomonoaminobenzaldehydsulfosäure mit Diazokörpern im molekularen Verhältnis.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 172981 geschützten Verfahrens zur Darstellung der 5-Oxynaphthobenzaldehydin- und 5-Oxynaphthodiaminobenzaldehydin-7-sulfosäure, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung der 5-Oxynaphthomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure zunächst 1 Molekül 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure entweder mit 1 Molekül Benzaldehyd oder m-Amino-(m-Nitro-)benzaldehyd bei Gegenwart von Bisulfit kondensiert und auf die entstandene Monobenzylidenverbindung 1 Molekül m-Amino-(m-Nitro-)benzaldehyd, bzw. auf die Mono-m-amino-(m-nitro-)benzylidenverbindung 1 Molekül Benzaldehyd einwirken läßt und gegebenenfalls die Nitrogruppe reduziert.

A. P. 807117 vom 21. August 1905. Kalischer (L. Cassella & Co.). An Stelle von einem oder zwei Mol. m-Aminobenzaldehyd können auch die aus diazot. m-Aminobenzaldehyd erhaltlichen, die Aldehydgruppe enthaltenden Azofarbstoffe in analoger Weise mit 1.2-Diamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure kondensiert werden. Vergl. darüber D. R. P. 175666.

No. 180031. (C. 12534.) Kl. 12 p.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Aminoarylderivaten der 5-Oxy-1·2-naphthotriazin-7-sulfosäure.

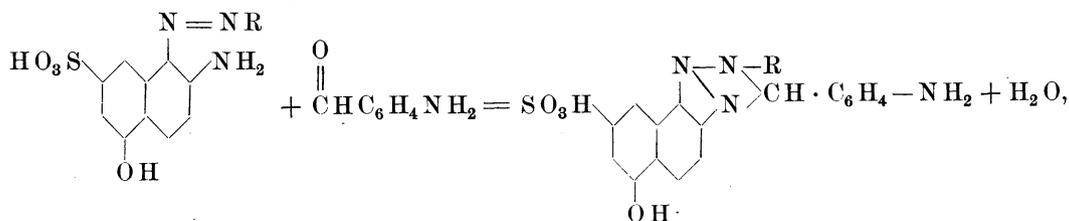
Vom 1. März 1904.

Ausgelegt den 8. Juni 1905. — Erteilt den 3. Dezember 1905.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung neuer für die Farbstofftechnik wertvoller Körper, die sich vom Naphthotriazin ableiten. Sie entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden auf die in saurer Lösung gebildeten Monoazoderivate von Aminonaphtholsulfosäuren, insbesondere der 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure. Wenn hierbei der Aldehyd oder der zur Bildung des Monoazoderivats benutzte Diazokörper eine primäre Aminogruppe als Substituenten enthalten, so zeigen die Endprodukte infolge der

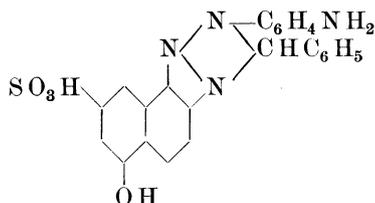
gleichzeitigen Gegenwart der Hydroxylgruppe im Kern und von einer oder zwei Aminogruppen in den mit dem Triazinring verbundenen Arylgruppen die wertvolle Eigenschaft, sich in alkalischer Lösung mit Diazokörpern zu diazotierbaren Azofarbstoffen zu verbinden. Die Reaktionen verlaufen nach folgendem Schema:

1. Bei Anwendung von Aminobenzaldehyd entsteht aus:

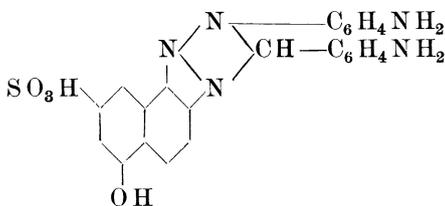


(wobei $N = NR$ einen beliebigen Diazokörper bedeutet). Die gleiche Verbindung entsteht, wenn Nitrobenzaldehyd verwendet und schließlich reduziert wird.

2. Zur Einführung einer Aminogruppe in den Diazorest verfährt man am besten in der Weise, daß man von Nitro- oder Acetamidokörpern ausgeht und die Nitrogruppe in der fertigen Kombination reduziert bzw. die Acetamidogruppe verseift. Das Endprodukt hat dann die typische Konstitution



3. Verwendet man im Falle 2 Amino- bzw. Nitrobenzaldehyde, so gelangt man schließlich zu Diaminokörpern folgender Konstitution:



Von den amidierten Triazinderivaten, welche in den Berichten Bd. XXX (1897), S. 2595, beschrieben sind, unterscheiden sich die Produkte des vorliegenden Verfahrens wesentlich durch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im anderen Kern des Naphthalinrestes. Da nun bekanntlich α -Naphthol und seine Sulfosäuren sich mit größter Leichtigkeit mit Aldehyden verbinden, war bei der Einwirkung eines Aldehyds auf einen β -Naphthylamin-azofarbstoff, der gleichzeitig eine heteronucleale Hydroxylgruppe enthält, nicht vor auszusehen, welche der beiden reaktiven Gruppen den größeren Einfluß ausüben werde. Die Basizität der Aminogruppe ist durch die Orthoazogruppe derart abgeschwächt, daß sogar von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugunsten der Direktionskraft der Hydroxylgruppe sprach. Nichtsdestoweniger verläuft die Reaktion im anderen Sinne und es entsteht quantitativ die Triazinverbindung. Von den Aminoacyld-2·5·7-Aminonaphtholsulfosäurederivaten der britischen Patentschrift 13778/1902 sind die neuen Produkte in ihrer Konstitution völlig verschieden und auch die aus den verschiedenen Säuren erhaltlichen Azofarbstoffe unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigenschaften.

Beispiel 1.

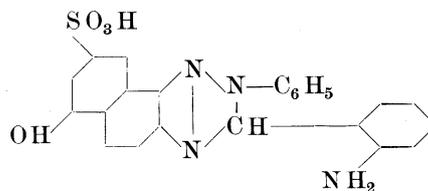
9,3 kg Anilin werden diazotiert und in saurer Lösung mit 23,9 kg Aminonaphtholsulfosäure-2·5·7 verbunden. Der so erhaltene Farbstoff wird zusammen mit 12 kg m-Aminobenzaldehyd in etwa 2000 l 10- bis 12-prozentiger Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge der gebildeten Aminodiphenyloxynaphthotriazinsulfosäure aus. Die freie Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann durch Umkristallisieren völlig rein erhalten werden. Das Natronsalz ist leicht löslich und durch Kochsalz fällbar. Mit salpetriger Säure behandelt liefert die Säure eine gelblich gefärbte Diazoverbindung, die durch Alkalien in einen roten Farbstoff übergeht.

Beispiel 2.

Man ersetzt im Beispiel 1 den m-Aminobenzaldehyd durch 15 kg m-Nitroverbindung und kondensiert in verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure, destilliert den Alkohol ab und reduziert die sich ausscheidende Nitrodiphenyloxynaphthotriazinsulfosäure mit Eisen und Essigsäure. Die erhaltene Säure ist identisch mit der nach Beispiel 1 dargestellten.

Beispiel 3.

Verwendet man im Beispiel 2 statt m-Nitrobenzaldehyd die gleiche Menge o-Nitrobenzaldehyd, so erhält man in analoger Weise eine Säure von der Konstitution



Diese Säure kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in kleinen Nadeln und ist in Mineralsäuren schwer löslich. Ihr Natriumsalz ist leicht löslich.

Beispiel 4.

13,8 kg m-Nitranilin werden diazotiert und mit 23,9 kg Aminonaphtholsulfosäure-2·5·7 in saurer Lösung kombiniert. Man kocht den Farbstoff bei Gegenwart verdünnter Salzsäure mit 10,6 kg Benzaldehyd so lange, bis Entfärbung eingetreten ist. Die schwerlösliche m-Nitrodiphenyloxynaphthotriazinsulfosäure scheidet sich aus. Man filtriert sie ab und reduziert sie mit Eisen und Essigsäure. Die so erhaltene Aminosäure wird durch Zusatz von Soda in

Lösung gebracht; aus dem Filtrat kristallisiert das Natronsalz in silberglänzenden Blättchen. Die freie Säure ist in Wasser schwer, bei Gegenwart von Mineralsäuren leichter löslich. Durch salpetrige Säure wird sie in eine gelblich gefärbte Diazoverbindung verwandelt, die mit Alkalien behandelt einen blauroten Farbstoff liefert.

Beispiel 5.

Ersetzt man im Beispiel 4 das m-Nitranilin durch 15 kg Acet-m-phenylendiamin, so erhält man bei der Kondensation mit Benzaldehyd unmittelbar die vorstehend beschriebene Aminodiphenyloxynaphthotriazinsulfosäure, da die Acetylgruppe durch das Kochen mit der verdünnten Säure zugleich abgespalten wird.

Beispiel 6.

Ersetzt man im Beispiel 4 den Benzaldehyd durch 12,1 kg m-Aminobenzaldehyd und verfährt man im übrigen in gleicher Weise, so erhält man nach der Reduktion die m·m-Diaminodiphenyloxynaphthotriazinsulfosäure. Diese ist in Wasser schwer, in Mineralsäuren leicht löslich. Ihre Diazoverbindung ist gelb gefärbt, leicht löslich und gibt mit Alkalien behandelt einen scharlachroten Farbstoff.

Beispiel 7.

13,3 kg m-Nitranilin werden diazotiert und mit 23,9 kg 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung verbunden. Man kocht eine Lösung des Farbstoffs in verdünntem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure mit 15 kg m-Nitrobenzaldehyd, bis Entfärbung eingetreten ist. Die Dinitroverbindung scheidet sich als rötliches Pulver ab und wird durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in die Diaminosäure des Beispiels 6 übergeführt.

Beispiel 8.

15 kg Acet-m-phenylendiamin werden diazotiert und mit 23,9 kg 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung kombiniert. Den Farbstoff erhitzt man bei Gegenwart ver-

dünnter Salzsäure mit 12,1 kg m-Aminobenzaldehyd so lange, bis Entfärbung eingetreten ist. Da durch das Kochen mit Säure gleichzeitig mit der Triazinbildung die Acetylgruppe abgespalten wird, erhält man unmittelbar die in Beispiel 6 beschriebene Verbindung.

In analoger Weise erhält man Säuren von völlig gleichartigen Eigenschaften, wenn an Stelle von Anilin und m-Nitranilin andere Basen bzw. Nitrobasen, mit Ausnahme von p-Nitrobasen, verwendet oder wenn Benzaldehyd bzw. m-Nitrobenzaldehyd durch ihre Homologen und Isomeren ersetzt werden.

Bei Verwendung von p-Acetaminodiazokörpern einerseits und Nitrobenzaldehyden andererseits ist die erforderliche Reduktion mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln auszuführen, da andernfalls kein Triazin-, sondern ein Imidazol-Derivat entsteht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoaryl-derivaten der 5-Oxy-1·2-naphthotriazin-7-sulfosäure, darin bestehend, daß

- a) die in saurer Lösung gebildeten Azoderivate der 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure mit Aminobenzaldehyden kondensiert oder mit Nitrobenzaldehyden kondensiert und reduziert werden,
- b) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus Nitro- oder Acetamidodiazokörpern, mit Ausnahme von p-Nitrodiazokörpern, und 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure mit aromatischen Aldehyden kondensiert und reduziert bzw. verseift werden,
- c) die in saurer Lösung gebildeten Derivate aus 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure und Nitrodiazoverbindungen, mit Ausnahme von p-Nitrodiazoverbindungen, mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und reduziert werden, oder die entsprechenden Azoderivate aus Acetamidodiazokörpern mit Nitro- oder Aminoaldehyden kondensiert und (bei Verwendung von p-Acetamidodiazokörpern mit gelinde wirkenden Reduktionsmitteln) reduziert und verseift bzw. nur verseift werden.

No. 165126. (F. 18857.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe.

Vom 14. Mai 1904.

Ausgelegt den 3. Juli 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

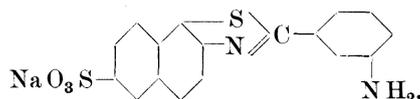
Durch Einwirkung von Schwefel auf Benzylidenanilin bei höherer Temperatur erhält man bekanntlich das Benzenyl-*o*-aminothiophenol, welches auf diese Weise ein leicht zugänglicher Körper geworden ist (vergl. die Patentschrift 51172 der Kl. 22). Die Reaktion läßt sich auch ohne Schwierigkeiten auf analoge Verbindungen ausdehnen, ist aber begreiflicherweise nicht anwendbar, wenn es sich um Körper handelt, welche Sulfgruppen enthalten und infolgedessen sich in der Schwefelschmelze nicht verflüssigen. Es ist jetzt gelungen, ein allgemein anwendbares Verfahren aufzufinden, welches gestattet, auch die Sulfosäuren der Benzylidenverbindungen und ihrer Analogen in einfacher und glatter Weise in die entsprechenden Körper der Thiazolreihe überzuführen. Das Verfahren besteht darin, daß die genannten Verbindungen, am zweckmäßigsten in wäßriger Lösung, mit Alkalipolysulfiden erhitzt werden. Auf diese Weise gelingt es, eine sehr große Zahl neuer, bisher zum großen Teil unzugänglicher Verbindungen der Thiazolreihe herzustellen, die für die Farbstofftechnik von Bedeutung sind.

Von den in der Patentschrift 135335 der Kl. 22 d beschriebenen geschwefelten Produkten aus Benzylidenverbindungen aromatischer Aminosulfosäuren unterscheiden sich die neuen Verbindungen dadurch, daß sie keinerlei Färbereigenschaften besitzen. Dieses neue Ergebnis wird dadurch erzielt, daß man die Benzylidenverbindungen einer wesentlich gemäßigteren Einwirkung der Polysulfide unterwirft. Während nach dem bekannten Verfahren für die Schmelze Temperaturen bis zu 200° und darüber angewendet werden, vollzieht sich die Bildung der neuen Thiazolsulfosäuren bereits in wäßriger Lösung beim Kochen am Rückflußkühler. Die Bildung dieser Verbindungen ist indes nicht an die Anwendung wäßriger Lösungen und dieser niedrigen Temperaturen gebunden; man kann auch, allerdings weniger vorteilhaft, ohne Wasserzusatz und bei höheren Temperaturen arbeiten, doch darf nicht wesentlich über 160° hinausgegangen werden, weil dann die Farbstoffbildung bereits störend einsetzt.

Beispiel 1.

22,5 kg 2·6-Naphthylaminsulfosäure werden in 200 l heißen Wassers bis zur neutralen Lösung mit Soda versetzt. Hierauf werden 15,1 kg *m*-Nitrobenzaldehyd unter Rühren hin-

zugefügt. Der Aldehyd geht unter Bildung der Benzylidenverbindung schnell in Lösung. Nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 30 kg Schwefel in 75 kg kristallisiertem Schwefelnatrium wird 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung der Thiazolring bildet und zugleich Reduktion der Nitrogruppe erfolgt. Es wird darauf der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die so erhaltene Aminothiazolsulfosäure scheidet sich hierbei in gelben Nadeln ab. Um das Reaktionsprodukt von beigemischtigtem Schwefel zu befreien, wird es in Wasser unter Zusatz von Natriumacetat gelöst, der Schwefel abfiltriert und aus dem Filtrat durch Kochsalz das Natriumsalz der neuen Verbindung abgeschieden. Dieses ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser leichter löslich und ist nach folgender Formel zusammengesetzt:



Anstatt des *m*-Nitrobenzaldehyds können auch andere aromatische Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd selbst, *p*-Nitrobenzaldehyd und dergl., verwendet werden.

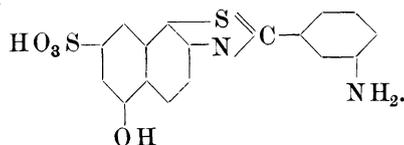
Statt der 2·6-Naphthylaminsulfosäure kann man mit gleichem Erfolge auch die isomeren Naphthylaminsulfosäuren oder die Aminosulfosäuren der Benzolreihe, sowie die Derivate dieser Körper, z. B. die Hydroxy- oder Halogen-derivate verwenden.

Beispiel 2.

26 kg 2·5-aminonaphthol-7-sulfosaures Natrium werden in 200 l heißen Wassers gelöst und mit 15,1 kg *m*-Nitrobenzaldehyd versetzt. Der Aldehyd geht unter Bildung der Benzylidenverbindung schnell in Lösung. Nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 30 kg Schwefel in 75 kg kristallisiertem Schwefelnatrium wird 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die Reaktionslösung wird alsdann von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und behufs Abscheidung der neuen Verbindung mit Schwefelsäure angesäuert. Die in schwachgelben Kristallen ausgeschiedene, in Wasser sehr schwer lösliche Säure wird mit Soda in das in heißem Wasser leicht lösliche Natriumsalz übergeführt

und dieses durch Umlösen von beigemengtem Schwefel befreit. Die neue Säure besitzt wahrscheinlich folgende Konstitution:

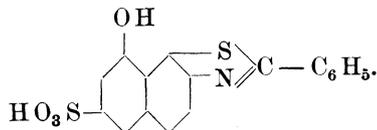


Sie läßt sich dementsprechend sowohl mit Diazoverbindungen zu Baumwolle direkt färbenden Farbstoffen vereinigen als auch selbst diazotieren und dann mit Farbstoffkomponenten kuppeln.

Statt erst die Benzylidenverbindung herzustellen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man das Alkalipolysulfid unmittelbar auf das Gemenge der entsprechenden Komponenten einwirken läßt.

Beispiel 3.

26 kg 2·8-aminonaphthol-6-sulfosaures Natrium werden in 200 l heißen Wassers gelöst und mit einer Lösung von 30 kg Schwefel in 75 kg kristallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Nach Zusatz von 10,6 kg Benzaldehyd wird die Reaktionsmasse, wie in Beispiel 1 angegeben, erhitzt. Die so erhaltene Thiazolsulfosäure scheidet sich beim Ansäuern oder durch Zusatz von etwas Kochsalz als schwach gelbgefärbte Kristallmasse aus. Die Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, läßt sich aber selbst nicht mehr diazotieren. Ihre Konstitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Die Mengenverhältnisse zwischen Benzylidenverbindungen und Polysulfid können in weiten Grenzen schwanken. Auch an die Einhaltung einer bestimmten Konzentration der Reaktionsmasse ist das Verfahren nicht gebunden. Zweckmäßig wählt man diejenige Konzentration, bei der die Ingredienzien der Schmelze noch eben gelöst sind, doch kann man, wenn auch weniger vorteilhaft, wesentlich konzentrierter arbeiten und sogar ohne Zusatz von Wasser die Schmelze ausführen.

Beispiel 4.

Eine Mischung von 60 kg kristallisiertem Schwefelnatrium und 24 kg Schwefel wird auf 130 bis 140° erhitzt und die so erhaltene Schmelze mit 26,1 kg 2-amino-5-naphthol-7-sulfosaurem Natrium und 17 kg m-Nitrobenzaldehyd versetzt. Die Reaktionsmasse wird darauf im Ölbad auf 150 bis 160° erhitzt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung der Thiazolsulfosäure wird die Schmelze in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung, wie in Beispiel 2 beschrieben, weiter verarbeitet.

Die aus den verschiedenen Aminosulfosäuren dargestellten Thiazolderivate zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten große Ähnlichkeit miteinander. So liefern z. B. die 1·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure und die 1·8-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure mit Benzaldehyd oder Nitrobenzaldehyd den in den obigen Beispielen 2 und 3 beschriebenen Säuren sehr ähnliche Verbindungen, die 1·5-, 2·6- und 2·7-Naphthylamin-sulfosäure oder die 2-Naphthylamin-6-chlor-4-sulfosäure hingegen gehen mit Nitrobenzaldehyden in Aminosäuren über, die sich zwar diazotieren und dann mit Komponenten kuppeln lassen, sich aber selbst nicht mehr mit Diazoverbindungen vereinigen. Die entsprechenden Verbindungen aus Benzolderivaten, z. B. die Thiazolsulfosäuren aus p- oder m-Aminobenzol-sulfosäure und m-Nitrobenzaldehyd stehen der bekannten Dehydrothiotoluidinsulfosäure nahe. Sie liefern ebenfalls Diazoverbindungen, die man mit geeigneten Komponenten kuppeln kann, sind aber selbst nicht mehr fähig, sich mit Diazoverbindungen zu kombinieren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von nicht-färbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe, darin bestehend, daß man entweder auf die aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine oder deren Derivaten erhaltlichen Kondensationsprodukte oder unmittelbar auf das Gemenge der beiden Komponenten Alkalipolysulfide bei 160° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen einwirken läßt.

Fr. P. 353928 vom 6. März 1905. A. P. 795869 vom 27. April 1905. Thauß (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Über die Darstellung von Azofarbstoffen vergl. D. R. P. 166903.

No. 165127. (F. 19043.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe.

Zusatz zum Patente 165126 vom 14. Mai 1904.

Vom 1. Juli 1904.

Ausgelegt den 3. Juli 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Durch das Hauptpatent 165126 ist ein Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Thiazolreihe geschützt, welches darin besteht, daß man auf die aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine und deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprodukte Alkalipolysulfide einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß man in diesem Verfahren an Stelle der Benzylidenverbindungen mit gleichem Erfolge die entsprechenden Benzyl-derivate verwenden kann. Die betreffenden Benzylverbindungen sind leicht erhältlich durch Einwirkung der entsprechenden Benzylhalogene auf die Sulfosäuren der aromatischen Amine und deren Derivate. So erhält man z. B. durch Erwärmen einer wäßrigen Lösung von 2·5-aminonaphthol-7-sulfosaurem Natron mit der äquivalenten Menge p-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz von essigsäurem Natron leicht und glatt die 2·5-Nitrobenzylaminonaphthol-7-sulfosäure.

Von den in der Patentschrift 135335 der Kl. 22 d beschriebenen geschwefelten Produkten aus Benzylverbindungen aromatischer Aminosulfosäuren unterscheiden sich die neuen Verbindungen dadurch, daß sie keinerlei Färbereigenschaften besitzen. Dieses neue Ergebnis wird dadurch erzielt, daß man die Benzylverbindungen einer wesentlich gemäßigteren Einwirkung der Polysulfide unterwirft. Während nach dem bekannten Verfahren für die Schmelze Temperaturen bis zu 200° und darüber angewendet werden, vollzieht sich die Bildung der neuen Thiazolsulfosäuren bereits in wäßriger Lösung beim Kochen am Rückflußkühler. Die Bildung dieser Verbindungen ist indes nicht an die Anwendung wäßriger Lösungen und dieser niedrigen Temperaturen gebunden; man kann auch, allerdings weniger vorteilhaft, ohne Wasserzusatz und bei höheren Tem-

peraturen arbeiten, doch darf nicht wesentlich über 160° hinausgegangen werden, weil dann die Farbstoffbildung bereits störend einsetzt.

Beispiel.

39,5 kg p-nitrobenzyl-2·5-aminonaphthol-7-sulfosaures Natron werden in 200 l heißen Wassers gelöst und nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 30 kg Schwefel in 75 kg kristallisiertem Schwefelnatrium 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich der Thiazolring und zugleich tritt Reduktion der Nitrogruppe ein. Nach Vollendung der Reaktion wird die neue Säure durch Schwefelsäure abgeschieden und nach der Filtration in Soda wieder aufgelöst. Nachdem vom zurückgebliebenen Schwefel abfiltriert worden ist, wird das Natriumsalz der Thiazolsulfosäure durch Zusatz von Kochsalz in fast farblosen Kriställchen abgeschieden. Diese ist identisch mit der nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus der entsprechenden Benzylidenverbindung erhältlichen Thiazolsulfosäure.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 165126 geschützten Verfahrens zur Darstellung von nichtfärbenden Sulfosäuren der Thiazolreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der aus aromatischen Aldehyden und Sulfosäuren aromatischer Amine oder deren Derivaten erhältlichen Kondensationsprodukte der Benzylidenreihe hier die entsprechenden Benzyl-derivate mit Alkalipolysulfiden bei 160° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen behandelt.

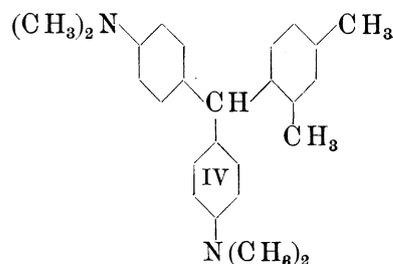
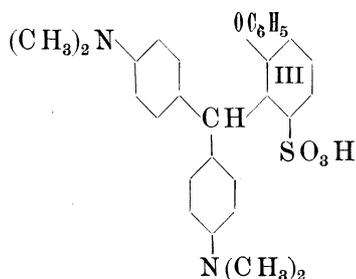
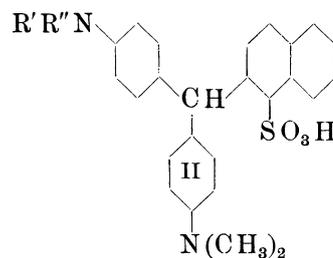
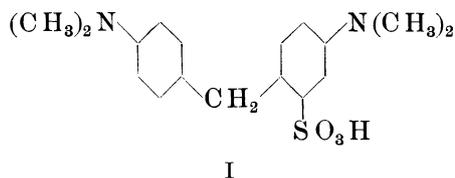
Fr. P. 353928. Zusatz vom 11. März 1905.

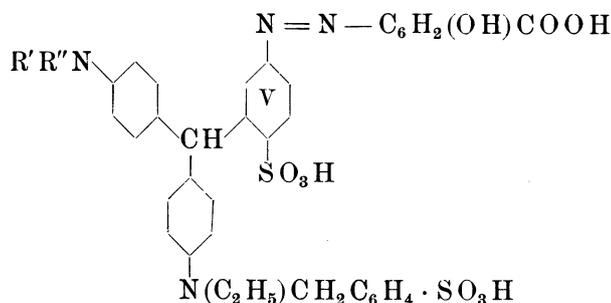
Triphenylmethanfarbstoffe.

Aus den für die Theorie der organischen Farbstoffe so überaus wichtigen neueren Arbeiten von A. v. Baeyer über die Konstitution der gefärbten Triphenylmethanderivate hat die Farbenindustrie praktisch verwertbare Konsequenzen bisher nicht zu ziehen vermocht, und da auch von technischer Seite keine neuen Beobachtungen vorliegen, ist die Zahl der Patente dieser Gruppe eine äußerst geringe.

Hervorzuheben wäre hier die allerdings schon früher gemachte Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Aldehyden auf eine Mischung zweier verschiedener Basen resp. deren Sulfosäuren häufig in sehr guter Ausbeute als Hauptprodukt unsymmetrische Di- resp. Triphenylmethanderivate resultieren, was durch einen stufenweisen Verlauf der Kondensation verständlich wird.

So bildet sich nach D. R. P. 183793 bei der Einwirkung von Formaldehyd auf gleiche Moleküle Dimethylanilin und Dimethylmetanilsäure die Tetramethyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäure (I) und aus Alkyl-p-aminobenzaldehyd 1. Mol. Dimethylanilin und 1. Mol. verschiedener Benzol- und Naphthalinderivate nach D. R. P. 169929 gemischte Triphenylmethanderivate vom Typus II. Bevorzugt werden von den daraus erhältlichen Farbstoffen die o-Sulfoderivate wegen ihrer Alkaliechtheit; ein blauer Säurefarbstoff von diesem Typus aus Tetraalkyldiaminobenzhydrol und Aminophenyläthersulfosäure mit nachträglicher Eliminierung der Aminogruppe (III) ist im D. R. P. 171684 beschrieben — doch vermindern bekanntlich auch andere substituierende Gruppen in o-Stellung mehr oder weniger die Alkaliempfindlichkeit und das nach D. R. P. 178769 aus Tetramethyldiaminobenzhydrol und m-Xylol erhältliche homologe Malachitgrün IV ist ebenfalls durch die Alkaliechtheit seiner Färbungen ausgezeichnet.



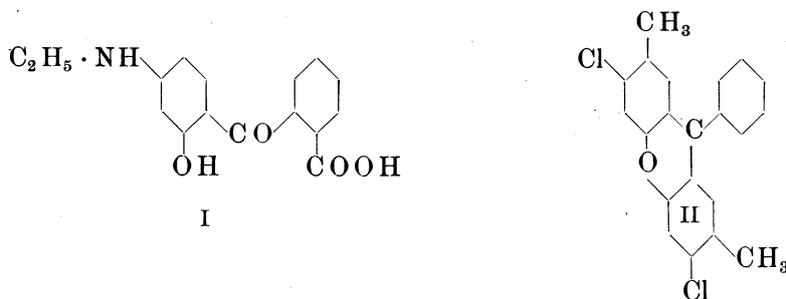


Beizenfärbende Azofarbkombinationen von *m*-Aminomalachitgrünfarbstoffen mit Salizylsäure wurden schon vor längerer Zeit beschrieben und kamen auch, ohne sonderlichen Erfolg, auf den Markt. Wesentlich besser sind nach D. R. P. 175825, 175826 die analogen grünen Beizenfarbstoffe (V), die im Azobenzolkern des Triphenylmethans eine *o*-Sulfo-Gruppe enthalten und mittelst 5-Nitro-2-sulfo-benzaldehyd dargestellt werden können.

Die im D. R. P. 163104 beschriebenen farblosen sauren Karbinolsalze der Fuch sine haben keine technische Verwendung gefunden.

In einer Reihe von Patenten der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (166308, 167348, 168080) ist die Herstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus Tetraalkyldiaminobenzhydrolen und Aminodiphenylamin beschrieben. Die Zugehörigkeit dieser Farbstoffe zur Triphenylmethangruppe muß vorläufig dahingestellt bleiben, wie auch über die Natur der gefärbten Kondensationsprodukte des D. R. P. 179020 (aus 3 · Sulfonaphthol resp. -naphthylaminderivaten und Formaldehyd) keine bestimmte Ansicht ausgesprochen werden kann.

Die Gruppe der Phthalein- und Rhodaminfarbstoffe ist nur durch zwei Patente der Badischen Anilin- & Sodafabrik vertreten. Im Gegensatz zum Phthalsäureanhydrid, das sich mit Monoalkyl-*m*-aminophenolen zu Phthalamidsäuren vereinigt, läßt sich Phthalimid damit zu Monoalkylamino-*m*-oxybenzoylsäuren (I) kondensieren (D. R. P. 162034), die bei weiterer Kondensation mit 1. Mol. *m*-Aminophenol oder *p*-Kresol stark gelbstichige Rhodamine resp. Aporphodamine liefern. Für die Darstellung von Rhodaminfarbstoffen bestimmt ist ferner das Dichlordimethylfluoran (II), das man durch Erhitzen von Phthalsäure, *o*-Chlor-*p*-Kresol und Chlorzink gewinnt, D. R. P. 156333.



D. R. P. 163104.* Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung farbloser Fuchsin-salze.

183793.	}	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung blauer resp. blauvioletter Säurefarbstoffe aus Formaldehyd und Dialkylmetanilsäure resp. aus Hydrol und Amidophenyläther-sulfosäure.
171684.		

- D. R. P. 169929. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Darstellung (blau)grüner Säurefarbstoffe aus Dialkyl-p-amidobenzaldehyd (Chlor)-naphthalin(Naphthol)sulfosäuren und aromatischen Basen.
178769. Dieselben. Darstellung alkaliechter grüner Farbstoffe aus Hydrol und m-Xylol.
175825. } Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
175826. } beizenfärbender grüner Farbstoffe durch Kombination von
diazotiertem m-Amino-Säuregrün mit Salizylsäure usw.
162034. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Monoalkylaminooxybenzoylbenzoesäuren aus Phthalimid und Monoalkyl-m-aminophenol.
156333. Dieselbe. Darstellung von Halogenfluoranen aus Phthalsäure und m-Halogenphenolen.
- Pat.anm. G. 22797.* Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung wasserlöslicher Mischungen von Rhodamin B mit sauren Farbstoffen.
- D. R. P. 166308. } Farbwerte vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung
167348. } blauer Farbstoffe auf der Faser aus Hydrol und Aminodiphenyl-
168080. } amin usw.
179020. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte aus 1·3 Sulfonaphthol(naphthylamin)derivaten und Formaldehyd.
-

No. 163104. (F. 19181.) Kl. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten.

Vom 13. August 1904.

Ertoschen Dezember 1906.

Ausgelegt den 25. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Bekanntlich lösen sich die beiden homologen Fuchsine — Triaminoditolyphenylcarbinol mit 21 Atomen Kohlenstoff (vergl. Ber. 15, S. 679) und Triaminotritolyphenylcarbinol mit 22 Atomen Kohlenstoff (vergl. die Patentschrift 59775, Kl. 22) — in starker Salzsäure mit orangegelber Farbe, vermutlich in Form ihrer dreifach salzsauren Salze, leicht auf.

Es wurde nun gefunden, daß die so gelösten Farbstoffe unter dem Einfluß der Säure 4 Moleküle Wasser aufnehmen und in neue ungefärbte Verbindungen übergehen. Diese sind in kaltem Wasser äußerst leicht löslich, unvergleichlich viel leichter als die ursprünglichen Fuchsine, und darum für gewisse Zweige der Färberei, namentlich für die Lack- und Papierfärberei, von Bedeutung. Sie unterscheiden sich von den bekannten dreifach salzsauren Salzen der Rosaniline dadurch, daß sie farblos sind und sich in kaltem Wasser, unzersetzt, farblos lösen, während die letzteren bekanntlich orangegelb bis rostbraun gefärbt sind und sich in kaltem Wasser unter partieller Dissoziation mit roter Farbe lösen.

Zum Zwecke der Darstellung der neuen Produkte kann man z. B. in folgender Weise verfahren:

In 200 Teile konzentrierter Salzsäure, welche im siedenden Wasserbade erhitzt wird, werden unter Umrühren 30 Teile feingemahlene Neufuchsin eingetragen. Sobald alles klar, mit tief orangegelber Farbe gelöst ist, läßt man erkalten. Nach 24 bis 48 stündigem Stehen ist die Lösung zu einem Kristallbrei des neuen Produktes erstarrt. Die Kristalle werden auf

einem Saugfilter gesammelt, mit starker Salzsäure gewaschen und — zweckmäßig im Vakuum — bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Vollkommen rein erhält man das Präparat durch Waschen mit Alkohol und Äther.

Das so gewonnene Produkt stellt ein weißes Kristallpulver dar, welches unlöslich in starker Salzsäure und in Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Wasser ist. Die farblose wäßrige Lösung zerfällt beim Erwärmen in ihre Komponenten, d. h. in Salzsäure, Wasser und Fuchsin, und färbt sich infolgedessen tiefrot.

Das gleiche Verfahren führt zum Ziele, wenn man von dem nächst niederen Homologen des Neufuchsins, d. h. von dem Fuchsin mit 21 Atomen Kohlenstoff ausgeht; das hieraus gewonnene Produkt gleicht in allen Stücken dem vorbeschriebenen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit einwirken läßt auf die Trichlorhydrate der Fuchsine mit 21 und 22 Atomen Kohlenstoff.

Ausführliche Angaben über Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften der farblosen sauren Salze der Fuchsine machten R. Lamprecht und H. Weil (Ber. 37, 3031, 4326) sowie J. Schmidlin (Compt. rend. 139, 506, 521, 542, 602, 676).

No. 183793. (A. 11792.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren.

Vom 22. Februar 1905.

Ausgelegt den 29. März 1906. — Erteilt den 11. März 1907.

In dem erloschenen Patent 65017 ist die Herstellung einer Disulfosäure des Tetramethyldiaminodiphenylmethans beschrieben, welche durch Sulfurierung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan entstehen soll. In der gleichfalls erloschenen Patentschrift 88085 findet

sich ferner die Angabe, daß die vorerwähnte Disulfosäure sich bei näherer Untersuchung als eine Monosulfosäure erwiesen hat.

Die Sulfurierung des Methans nach dem Beispiel des erstgenannten Patentes ist nun eine Operation, deren Verlauf ein sehr schlechter

ist. Es entstehen nämlich bei dieser Sulfurierung nicht nur gefärbte Nebenprodukte, sondern auch sulfonartige Verbindungen, so daß zur Isolierung der unter anderem entstehenden Monosulfosäuren eine besondere, mit Materialverlust verbundene Reinigung des Sulfurierungsgemisches erforderlich ist. Der Umstand, daß die Besitzerin des Patentes 65017 das entstehende Sulfurierungsprodukt zunächst als eine Disulfosäure ansprach und dann später für eine Monosulfosäure hielt (vergl. die Einleitung in der Patentschrift 88085), spricht dafür, daß der Reaktionsverlauf kein glatter war und nicht ohne weiteres zu einheitlichen Sulfurierungsprodukten führte. Diese Annahme erscheint um so mehr gerechtfertigt, als die angebliche Monosulfosäure bzw. Disulfosäure des Methans in jenen Patenten überhaupt nicht näher charakterisiert ist und das Fallenlassen der Patente auch dafür spricht, daß die Besitzerin derselben auf dem angegebenen Wege zu einem brauchbaren Farbstoff in der Tat nicht gelangen konnte.

Es wurde nun gefunden, daß durch Einwirkung von Formaldehyd auf ein molekulares Gemenge von Dimethyl- bzw. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-sulfosäure einheitliche Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren entstehen. Hierin liegt gegenüber dem oben besprochenen unvorteilhaften Wege zur Darstellung dieser Sulfosäure ein erheblicher wirtschaftlicher Fortschritt, da die Darstellung der Methansulfosäure nach der vorliegenden Arbeitsweise ein außerordentlich glatt verlaufender Prozeß ist.

Beispiel:

62,5 kg dimethylmetanilsaures Natrium (etwa 90 prozentig), 30 kg Dimethylanilin werden mit 100 l Wasser und 30 kg Schwefelsäure (66° Bé.) in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° werden 19 l 40 prozentige Formaldehydlösung zugesetzt. Es

findet langsam Temperatursteigerung statt. Die Masse wird 48 Stunden auf etwa 25 bis 30° gehalten, dann mit 520 l Wasser verdünnt und zum Abstumpfen der überschüssigen Schwefelsäure mit einer Lösung von 18 kg Soda in 100 l Wasser versetzt. Die sich dabei in Gestalt kleiner Tröpfchen ausscheidende Methansulfosäure wird bald kristallinisch. Sie wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Natriumsalz der Tetramethyldiaminodiphenylmethansulfosäure scheidet sich aus seiner wäßrigen Lösung auf Zusatz von Kochsalzlösung in Gestalt feiner Nadelchen aus. Die Säure löst sich leicht in Mineralsäuren; sie wird aus den Lösungen ihres Natriumsalzes durch Zusatz verdünnter Essigsäure abgeschieden.

Ersetzt man im vorstehendem Beispiel das Dimethylanilin durch die äquivalente Menge Diäthylanilin und arbeitet im übrigen wie in diesem Beispiel angegeben, so erhält man die Dimethyldiäthyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäure. Die Eigenschaften dieser homologen Methansulfosäure entsprechen bis ins einzelste denjenigen der Methylverbindung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren, darin bestehend, daß man Formaldehyd auf ein molekulares Gemenge von Dimethyl- bzw. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-sulfosäure einwirken läßt.

E. P. 25498 (1905) enthält gleichzeitig die Verarbeitung der Diphenylmethansulfosäure mit Methylbenzylanilinsulfosäure zu einem Säureviolett.

Die Bildung unsymmetrischer Diphenylmethanderivate bei der Kondensation von Aldehyden mit gleichen Mol. einer Base und deren Sulfosäure wurde schon vor längerer Zeit beobachtet, vergl. z. B. D. R. P. 48928, B. II S. 28, 62339 B. II S. 117. Ferner D. R. P. 169929 S. 195.

No. 171684. (A. 11797.) Kl. 22b.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

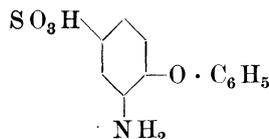
Verfahren zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe.

Vom 23. Februar 1905.

Ausgelegt den 26. Januar 1906. — Erteilt den 17. April 1906.

Es wurde gefunden, daß ein wertvoller, Wolle in saurem Bade blau färbender, Farbstoff erhalten wird, wenn man die aus der Patentschrift 156156 bekannte Amidophenyläthersulfosäure folgender Konstitution:

Friedlaender. VIII.



mit Tetraäthylamidobenzhydrol kondensiert, in das erhaltene Kondensationsprodukt eine weitere Sulfogruppe einführt, nunmehr die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt und den so erhaltenen Leukokörper oxydiert.

Beispiel:

75 Teile Tetraäthylhydrol und 54,5 Teile Amidophenyläthersulfosäure werden in 500 Teile Wasser unter Zusatz von 32 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. gelöst und 24 Stunden auf 95 bis 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Kondensationsprodukt als Sulfat in Form kleiner glänzender Blättchen aus.

100 Teile des erhaltenen Sulfats werden in 200 Teile Monohydrat eingetragen. Das Gemisch wird auf 60 bis 70° erwärmt, bis eine Probe sich klar in Soda löst. Die weitere Aufarbeitung geschieht entweder in der üblichen Weise durch Kalken, Verwandeln des Kalksalzes in das Natriumsalz und Eindampfen, oder in der Art, daß die Sulfonationsmasse mit 300 bis 400 Teilen Wasser verdünnt wird. Es kristallisiert dann nach einiger Zeit der größte Teil der entstandenen Disulfosäure als Sulfat aus. Man nutsch ab und trocknet.

Um die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, werden 79,5 Teile Natriumsalz der Disulfosäure (87,6 pCt) unter Zusatz von 20 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. in 180 Teilen Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung wird mit 200 Teilen Alkohol gemischt und unter Rühren mit etwa 3 Teilen Kupferoxydul versetzt. Die Lösung schäumt stark auf infolge der Stickstoffentwicklung; sobald keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist, destilliert man den Alkohol ab.

Die vom ungelösten Kupfer abfiltrierte Lösung der Leukosulfosäure wird direkt zur Oxydation benutzt, welche mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure vorgenommen werden kann. Aus der vom Bleisulfat abfiltrierten Farbstofflösung wird der Farbstoff mit Glaubersalz ausgesalzen; er stellt nach dem Trocknen eine kupferglänzende Masse dar und ist in Wasser und Alkohol leicht mit grünblauer Farbe löslich. In der wäßrigen Farbstofflösung bewirken Mineralsäuren zunächst einen Umschlag nach grün, bei weiterem Säurezusatz wird die Lösung gelb. Natronlauge ruft in der wäßrigen Farbstofflösung in der Kälte keine

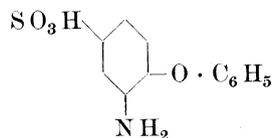
Veränderung hervor, jedoch schlägt beim Kochen die Farbe nach violett um unter Zersetzung des Farbstoffes. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schwach gelber Farbe auf; auf Zusatz weniger Tropfen Wasser wird die Lösung zunächst intensiv gelb gefärbt, bei weiterer Verdünnung schlägt ihre Farbe nach gelbgrün um. Gegenüber den analogen, aus der Patentschrift 80982, Kl. 22, bekannten Produkten aus Tetraalkyldiamidobenzhydrolen und den Sulfosäuren primärer aromatischer Amine, besitzen die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe den Vorzug, auf Wolle besser zu ziehen und die Färbeflotte vollständiger zu erschöpfen.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in rein grünblauen Tönen an; er ist alkali-echt und besitzt ein ausgezeichnetes Egalisierungsvermögen.

Anstatt wie in dem vorstehenden Beispiel angegeben, das Kondensationsprodukt zuerst zu sulfurieren und alsdann die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, kann auch die Reihenfolge dieser Operationen umgekehrt und zunächst die Amidogruppe eliminiert und erst dann die Einführung einer zweiten Sulfogruppe vorgenommen werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Säurefarbstoffes der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, daß man in das aus der Amidophenyläthersulfosäure der Konstitution:



mit Tetraäthylamidobenzhydrol erhaltliche Kondensationsprodukt noch eine weitere Sulfogruppe einführt, alsdann die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt — bzw. die beiden letztgenannten Operationen in umgekehrter Reihenfolge vornimmt — und die erhaltene Leukodisulfosäure durch Oxydation in Farbstoff überführt.

Fr. P. 359002 vom 30. Oktober 1905. E. P. 22021 vom 28. November 1905.

No. 169929. (A. 11296.) KL. 22b. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe der Triarylmethanreihe.

Vom 4. September 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Die p-Amido- und p-Alkylamidobenzaldehyde dienten bisher in der Triarylmethanreihe ausschließlich zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Triamidotriphenylmethans. Die Bildung der Leukokörper vollzog sich dabei meist in wäßrigsaurer Lösung und stets im Verhältnis von 1 Mol. Aldehyd zu 2 Mol. eines aromatischen Amins oder dessen Sulfosäure.

Es wurde nun gefunden, daß obige Kondensationen alkylierter p-Amidobenzaldehyde und deren Derivate mit aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren bei Zusatz eines aromatischen Kohlenwasserstoffes oder dessen Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfo-derivates oder auch einer β -Naphtholsulfosäure und bei Verwendung von 70 bis 100prozentiger Schwefelsäure als Kondensationsmittel in ganz anderer Weise vor sich gehen, und zwar so, daß der Aldehyd sich nun im wesentlichen in gemischter Kondensation einerseits mit einem Mol. des Amins oder dessen Sulfosäure, andererseits mit einem Mol. des Kohlenwasserstoffes bzw. dessen Derivates verbindet. In untergeordnetem Maße entstehen dabei Nebenprodukte, deren Natur noch nicht vollständig festgestellt ist. Man gewinnt auf diesem Wege Leukokörper wertvoller grüner bis blaugrüner Farbstoffe aus der Gruppe des Diamidotriarylmethans. Auf der Bildung dieser malachitgrünartigen Farbstoffe beruht nun der allen Kombinationen gemeinsame, von einem einheitlichen Erfindungsgedanken ausgehende Verlauf der neuen Reaktion. Bei Verwendung von p-Dimethylamidobenzaldehyd und Dimethylanilin als basische Komponente und einer der obengenannten dritten Komponenten gelangt man zu denselben Verbindungen wie mittelst des gewöhnlichen Tetramethyldiamidobenzhydrols und der gleichen dritten Komponente.

Die neue Reaktion gestattet indessen nicht nur die Umgehung des Hydrols und Verwertung der leicht zugänglich gewordenen p-Alkylamidobenzaldehyde, sondern sie erschließt durch die Möglichkeit der Veränderung aller drei Komponenten eine überaus große Anzahl neuer Leukokörper, die auf anderem Wege in technischem Sinn kaum darstellbar sind.

Für die Ausführung der Reaktion hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einen kleinen Überschuß des aromatischen Amins anzuwenden; es tritt trotzdem nur 1 Mol. desselben in Reaktion, und die Bildung von Leukobasen der Kristallviolettreihe wurde nie beobachtet.

Die Konzentration der Schwefelsäure kann geändert werden, ohne daß der Verlauf der Reaktion eine wesentliche Veränderung erfährt, am besten hat sich 80 prozentige Säure bewährt, doch kann auch 70 prozentige bis monohydratische verwendet werden.

Die Temperaturen dürfen auch innerhalb einer gewissen Grenze schwanken von Wasserbadwärme bis 130°; am schnellsten geht die Reaktion bei 120° zu Ende.

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren bei der Veränderung der verschiedenen Komponenten.

Beispiel 1.

14,9 kg p-Dimethylamidobenzaldehyd und 15 kg Dimethylanilin werden in 100 kg 70prozentiger Schwefelsäure gelöst, mit 10,6 kg m-Xylol versetzt und in einem verbleiten Kessel bei 100° unter Rückfluß tüchtig gerührt. Nach 30 Stunden ist die Reaktion des Aldehyds (Rotorangefärbung mit p-Phenylendiaminlösung) verschwunden, die Schmelze wird in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und überschüssiges Öl abgetrieben; die nun getrocknete Leukobase bildet ein schwach grün gefärbtes Pulver, leicht löslich in Benzol, schwer in warmem Alkohol und Ligroin.

Zur Überführung in den Farbstoff werden 17,9 kg Leukobase in 23,8 kg Salzsäure 26,88prozentig und 800 l Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren mit 65,75 kg Bleisuperoxyd Paste 18,1 prozentig oxydiert. Nach den Ausfällen des Bleis mit Glaubersalz wird der Farbstoff aus dem Filtrat als harzige, metallglänzende Masse mit Kochsalz gefällt und getrocknet. Er stellt ein kupferglänzendes, in Wasser mit grüner in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe, leicht lösliches Pulver dar. Die wäßrige Lösung wird durch Ammoniak erst in der Hitze unter Ausscheidung der Base entfärbt. Tannierte Baumwolle wird alkaliecht rein grün gefärbt.

Beispiel 2.

16,3 kg p-Äthylamido-m-tolylaldehyd und 15 kg Dimethylanilin werden in 100 kg 80prozentiger Schwefelsäure mit 16,3 kg α -Chlornaphthalin unter Rühren bei 120° kondensiert. Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet, worauf man wie nach Beispiel 1 weiter verarbeitet. Die schwach bräunlich gefärbte, bei Wasserbadtemperatur zusammensinternde

Leukobase löst sich leicht in Benzol, ziemlich schwer in heißem Alkohol und Ligroin. Der analog dem Beispiel 1 dargestellte Farbstoff ist ein kupferglänzendes, in warmem Wasser mit grüner Farbe leicht lösliches Pulver. Ammoniak fällt die Farbstoffbase in der Kälte unter Entfärbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, beim Stehen an der Luft oder vorsichtigen Wasserzusatz schlägt sie in Orange um. Tannierte Baumwolle wird bläulichgrün gefärbt.

Beispiel 3.

14,9 kg p-Dimethylamidobenzaldehyd und 20 kg Diäthylanilin werden in eine Lösung von 23 kg α -naphthalinsulfosaurem Natrium in 100 kg 80prozentiger Schwefelsäure eingetragen und 36 Stunden bei 120° gerührt. Nach dem Abtreiben desamins aus der alkalisch gemachten wäßrigen Lösung der Schmelze wird durch genaues Neutralisieren mit Säure die Leukosulfosäure vollständig ausgefällt. Diese bildet getrocknet ein grünlich gefärbtes Pulver, das in verdünnten Mineralsäuren leicht, in wäßrigen Alkalien schwer löslich ist; die Lösung in letzteren läßt sich leicht aussalzen.

Zur Oxydation löst man 14,7 kg Leukosulfosäure in 75 kg Essigsäure, 40prozentig, und versetzt mit der berechneten Menge Bleisuperoxydpaste. Nach dem Ausfällen des Bleis mit Glaubersalz und Filtrieren fällt man den größten Teil des Farbstoffes durch Verdünnen der essigsauren Lösung mit Wasser; der Rest wird ausgesalzen. Kupferglänzendes Pulver, in konz. Schwefelsäure mit schmutziggrünlicher, in konz. Salzsäure mit gelboranger Farbe löslich; in Wasser ist der Farbstoff nur auf Zusatz von Essigsäure löslich, diese Lösung färbt Wolle grün.

Beispiel 4.

16,3 kg α -Chlornaphthalin werden mit 50 kg Monohydrat zur Monosulfosäure sulfiert, mit 150 kg 80prozentiger Schwefelsäure verdünnt und 29 kg Äthylbenzylanilinsulfosäure und 14,9 kg p-Dimethylamidobenzaldehyd darin gelöst. Bei 120° verläuft die Kondensation in 48 Stunden. Beim Eingießen in viel Wasser fällt die Hauptmenge der Disulfosäure aus, die durch Zusatz von Soda, bis die Lösung noch schwach kongosauer ist, vermehrt wird. Die ausgefallte Leukosäure löst man zu weiterer Reinigung in Soda und fällt nochmals mit Säure.

Der in essigsaurer Lösung oxydierte Farbstoff ist ein kupferglänzendes Pulver, in Wasser mit gelblichgrüner Farbe leicht löslich; Alkalien verändern die Lösung nicht. Konz. Schwefelsäure löst den trockenen Farbstoff mit

gelbbrauner Farbe. Wolle wird in saurem Bad grün gefärbt.

Beispiel 5.

39 kg β -Naphthol-R-Salz, 88,7prozentig, werden in 100 kg 80prozentiger Schwefelsäure mit 15 kg Dimethylanilin und 14,9 kg p-Dimethylamidobenzaldehyd im Verlauf von 24 Stunden bei 120° kondensiert. Man gießt die Schmelze in Wasser, fällt die Schwefelsäure mit Kalk, treibt aus dem alkalischen Gemisch das Amin ab und filtriert; das Filtrat, enthaltend das Calciumsalz der Leukodisulfosäure, wird mit Schwefelsäure eben angesäuert, nochmals vom Gips getrennt und nun die Lösung zum Farbstoff oxydiert. Zu diesem Zweck neutralisiert man dieselbe mit Ammoniak, stellt sie auf 1000 Liter und setzt bei 10° unter Rühren eine Lösung von 10 kg Kaliumpermanganat zu; die sich intensiv blaufärbende Lösung wird aufgewärmt, vom Braunstein filtriert und eingedampft. Man erhält ein grügefärbtes Pulver, dessen Lösung in Wasser blaugrün ist und auf Ammoniakzusatz rein blau wird; konz. Schwefelsäure löst mit gelboranger Farbe. Wolle wird in saurem Bad blaugrün gefärbt.

Beispiel 6.

14,9 kg p-Dimethylamidobenzaldehyd, 16 kg Dimethylanilin und 39,6 kg 2·7-naphthalindisulfosaures Natrium, 83,9prozentig, werden in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat etwa 72 Stunden bei 110° gerührt, die Schmelze in Wasser gegossen, gekalkt, alkalisch filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und nochmals filtriert und nun das Filtrat auf 1200 l gestellt und mit der nötigen Menge Säure und Bleisuperoxyd oxydiert. Die vom Blei filtrierte Farbstofflösung wird zur Trockne verdampft. Das grüne, schwach glänzende Pulver ist in Wasser mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe leicht löslich. Wolle wird in saurem Bad egal grün gefärbt.

In diesen Beispielen kann man an Stelle des hier besonders verwendeten p-Dimethylamidobenzaldehyds auch andere Aldehyde setzen, wenn ihre Amidogruppe tertiär oder bei m-Tolylaldehyden sekundär substituiert ist. Als Amine und deren Sulfosäuren kommen noch in Betracht: Monomethyl- und Monoäthyl-o-Toluidin, Methyl- und Äthylbenzylanilin und deren im Benzylrest sulfierte Derivate. Verwendbare Kohlenwasserstoffe und deren Derivate sind ferner: Toluol, m-Xylolsulfosäure, β -Naphthalinsulfosäure, α -Chlornaphthalinsulfosäuren, Naphthalindisulfosäuren.

Fast alle auf diesem Wege darstellbaren Farbstoffe zeichnen sich, sofern nur rein tertiäre Amine verwendet werden, durch bedeutende Alkaliechtheit aus.

Farbstoff aus Dimethylamidobenzaldehyd und		Verhalten gegen konz. Schwefel- säure		Löslich- keit in Wasser	Verhalten der wäßrigen Lösung gegen		Färbung auf der Faser
		Lösung	auf ge- ringen Wasser- zusatz		Am- moniak	ver- dünnte Mineral- säuren	
α -Naphthalinsulfo- säure	Monoäthyl-o- Toluidin	schmutzig gelbgrün	rot- orange	schwer löslich; grün	wird entfärbt	Gelb- färbung	grün
α -Naphthalinsulfo- säure	Äthylbenzylanilin- sulfosäure	schmutzig gelbgrün	rot- orange	leicht löslich; grün	wird nicht entfärbt	Gelb- färbung	grün
β -Naphthalinsulfo- säure	Äthylbenzylanilin	schmutzig gelbgrün	rot- orange	schwer löslich; grün	wird entfärbt	Gelb- färbung	grün
β -Naphthalinsulfo- säure	Äthylbenzylanilin- sulfosäure	schmutzig braun	gelbrot	leicht löslich; grün	wird entfärbt	Gelb- färbung	grün
α -Chlornaphthalin	Diäthylanilin	grün	gelbrot	leicht löslich; grün	Fällung	Gelb- färbung	grün
α -Chlornaphthalin	Äthylbenzylanilin- sulfosäure	grün	gelbrot	schwer löslich; grün	wird nicht entfärbt	Gelb- färbung	grün
α -Chlornaphthalin- sulfosäure	Dimethylanilin	gelbbraun	gelbrot	unlöslich	alko- holische Lösung unver- ändert	Gelb- färbung	grün
α -Chlornaphthalin- sulfosäure	Diäthylanilin	gelbbraun	gelbrot	unlöslich	alko- holische Lösung unver- ändert	Gelb- färbung	grün
o-Chlortoluol	Äthylbenzylanilin- sulfosäure	orange	orange	schwer löslich; grünblau	wird entfärbt	Gelb- färbung	bläulich- grün
m-Xylolsulfosäure	Äthylbenzylanilin- sulfosäure	orange	orange	leicht löslich; grün	wird nicht entfärbt	Gelb- färbung	grün
R-Säure	Diäthylanilin	orange	orange	leicht löslich; grün	Blau- färbung	Gelb- färbung	grün
2·7-Naphthalin- disulfosäure	Diäthylanilin	orange- gelb	orange- gelb	leicht löslich; grün	unver- ändert	Gelb- färbung	grün

Von den vielen weiteren Kombinationen, welche außer den gegebenen Beispielen nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen wurden, sind einige typische Vertreter in der vorstehenden Tabelle beschrieben.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe, darin bestehend, daß man p-Alkylamidobenzaldehyde mit 70 bis 100-prozentiger Schwefelsäure bei höherer Temperatur in gemischter Kondensation einerseits mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren, andererseits mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfoderivaten oder β -Naphtholsulfosäuren zu Leukokörpern der Diamidotriarylmethanreihe kondensiert

und diese mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln in Farbstoffe überführt.

2. Besondere Ausführungsformen dieser Reaktion, indem man verwendet als Aldehyde: p-Dimethyl- und p-Diäthylamidobenzaldehyd, Monomethyl- (und -äthyl-) amidom-tolylaldehyd; als Amine: Dimethyl- und Diäthylanilin, Monomethyl- (und -äthyl-) o-toluidin, Methyl- und Äthylbenzylanilin und deren Monosulfosäuren; als Kohlenwasserstoffe und deren Derivate: Toluol, m-Xylol, o-Chlortoluol, m-Xylolsulfosäure, α -Chlornaphthalin, 1·4-Chlornaphthalinsulfosäure, α - und β -Naphthalinsulfosäure, 2·7-Naphthalindisulfosäure, β -Naphthol-R-Säure.

No. 178769. (A. 11641.) Kl. 22b. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung grüner, basischer Farbstoffe der Malachitgrünreihe.

Vom 3. Januar 1905.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Nach der Patentschrift 58969 vermögen alkylsubstituierte Diamidobenzhydrole bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie z. B. konzentrierter Schwefelsäure, auch direkt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol, Naphthalin oder deren höheren Homologen, Leukoverbindungen einzugehen, welche bei der Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Wie dann weiter ausgeführt wird, findet aber die Vereinigung der genannten Hydrole mit Kohlenwasserstoffen nicht zu gleichen Molekülen beider Komponenten, sondern immer in einem anderen Verhältnis, manchmal als Haupt-, manchmal als Nebenreaktion, statt, wobei Leukokörper entstehen, die bei der Oxydation Farbstoffe dunklerer Nuance liefern. Wahrscheinlich reagieren hierbei 2 Moleküle Hydrol auf 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs. Brauchbare Resultate erhält man nach genannter Patentschrift erst, wenn an Stelle der Kohlenwasserstoffe deren Sulfosäuren gesetzt werden, die sich den alkylierten Diamidobenzhydrolen gegenüber wieder derart verhalten, daß immer 1 Molekül des einen auf 1 Molekül des anderen Komponenten einwirkt unter Bildung einheitlicher Endprodukte.

Es steht also fest, daß die genannten Kohlenwasserstoffe zur Farbstoffdarstellung mittelst des Hydrolverfahrens nicht benutzt werden konnten, und war es auch tatsächlich

bis jetzt nicht möglich, auf diesem Wege z. B. aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzol oder Toluol Malachitgrün bzw. Methylmalachitgrün darzustellen.

Wie nun gefunden wurde, verhält sich m-Xylol ganz abweichend von dieser Regel. Trotzdem es zwei gleichwertig leicht substituierbare Wasserstoffatome besitzt, läßt es sich auffallenderweise unter gewissen Bedingungen in einheitlicher Reaktion im Verhältnis gleicher Moleküle mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen zu Leukobasen kondensieren, die durch Oxydation in wertvolle alkaliechte, rein grüne Farbstoffe übergehen.

Da das m-Xylol von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon sulfuriert wird, so muß man die Kondensation mit Hydrol entweder bei einer so tiefen Temperatur vornehmen, daß die konzentrierte Säure den Kohlenwasserstoff nicht mehr angreift, oder andererseits eine Säure von solcher Konzentration wählen, daß sie m-Xylol auch in der Wärme nicht sulfurieren, gleichzeitig aber noch kondensierend wirken kann. Nach A. Reuter (Chem. Zeitung XIII, 830) ist 80-prozentige Schwefelsäure die Grenze, bei der eben noch Sulfurierung des m-Xylols in der Wärme stattfindet. Demgemäß muß die Konzentration kleiner sein als 80-prozentig, und es ergab sich, daß man überraschenderweise bis auf 65 pro-

zentige Säure heruntergehen und damit eine glatte Kondensation bei Wasserbadwärme erreichen kann. Daß mit Schwefelsäure genannter Konzentration Hydrolkondensationen mit Kohlenwasserstoffen gelingen, war eine unbekante, nicht vor auszusehende Erscheinung, denn sämtliche analogen Kondensationen mit Kohlenwasserstoffen oder deren Derivaten ohne auxochrome Gruppen sind mit konzentrierter oder noch stärkerer Säure ausgeführt worden.

Auch der andere Weg, unter Kühlung bei 0 bis 10° zu arbeiten, erwies sich als gangbar und führte zu denselben Resultaten.

Ferner wurde die technisch besonders wichtige Beobachtung gemacht, daß das m-Xylol in Begleitung seiner Isomeren o- und p-Xylol bei den Mengenverhältnissen, wie sie im Rohxylol vorliegen, allein mit Hydrolen unter den obengenannten Umständen in Reaktion tritt und dieselben Leukobasen liefert. Man braucht also nicht das teure, reine m-Xylol zu benutzen, sondern nimmt vorteilhafter das billige Rohxylol. Auch dieses Resultat ist überraschend, da jedes der drei Xylole für sich mit Hydrol reagiert; offenbar ist das m-Xylol wegen der günstigen Stellungen der Methylgruppen leichter angreifbar als seine beiden Isomeren.

Die Arbeitsweise wird an folgenden zwei Beispielen erläutert:

27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 100 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0 bis 10° mit 10,6 kg m-Xylol etwa 4 Stunden bis zum Verschwinden des Hydrols gerührt. Man gießt dann in 500 l Wasser und fällt die Leukobase als grauweißen Niederschlag mit Soda aus. Dieser löst sich getrocknet leicht in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol. Aus Aceton erhält man fast farblose, wohl ausgebildete Prismen, die bei 198 bis 199° schmelzen.

Zur Oxydation werden 17,9 kg Leukobase in 27 kg 26,9 prozentiger Salzsäure und 900 l Wasser gelöst und mit 65 kg 18,2 prozentiger

Bleisuperoxydpaste oxydiert und 1 Stunde gerührt. Man fällt das Blei mit Glaubersalz, erwärmt auf 80° und salzt das Filtrat mit Kochsalz allein oder unter Zusatz von Chlorzink aus. Der getrocknete Farbstoff ist ein kupferrot glänzendes Pulver, leicht löslich auch in kaltem Wasser mit grüner Farbe; diese Lösung wird mit Ammoniak in der Kälte langsam, in der Wärme rasch entfärbt unter Fällung von Karbinolbase. Überschüssige Mineralsäuren färben die wäßrige Lösung gelb, den trockenen Farbstoff lösen sie gelborange. Die malachitgrün ähnlichen Färbungen auf tannierter Baumwolle zeichnen sich durch große Alkaliechtheit aus.

Ersetzt man in diesem Beispiel das reine m-Xylol durch die entsprechende Menge Rohxylol (etwa 60 pCt m-Xylol enthaltend), also etwa 18 kg, und die konzentrierte Schwefelsäure durch 100 kg 65 prozentige Säure, so vollendet sich die Reaktion bei Wasserbadwärme und tüchtigem Rühren unter Rückfluß in 5 bis 6 Stunden. Die Verarbeitung erfolgt nach Beispiel 1. Es entstehen dieselben Kristalle aus Aceton mit dem Schmelzpunkt 197 bis 199°. Auch der Farbstoff zeigt in Nuance und Verhalten gegen Alkalien völlige Identität mit dem oben beschriebenen.

Das Tetraäthyldiamidobenzhydrol und das unsymmetrische Dimethyldiäthyldiamidobenzhydrol liefern Farbstoffe mit etwas gelberer Nuance und sonst gleichen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung alkaliechter, grüner, basischer Farbstoffe der Malachitgrünreihe, darin bestehend, daß man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit m-Xylol bzw. Rohxylol entweder mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte oder mit 65- bis 80 prozentiger Schwefelsäure bei Wasserbadwärme kondensiert und die entstehenden Leukobasen zu Farbstoffen oxydiert.

No. 175825. (F. 20574.) KL. 22 a. FARBERWERKE FORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

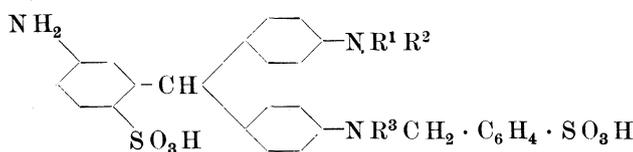
Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe.

Vom 18. März 1905.

Ausgelegt den 21. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Es wurde gefunden, daß sich wertvolle grüne Beizenfarbstoffe darstellen lassen, wenn man Azofarbstoffe, die durch Kombination von

Triphenylmethandisulfosäuren der allgemeinen Formel:



mit Salizylsäure entstehen, nachträglich einer Oxydation mit Pb O_2 oder einem anderen gleichwertigen Oxydationsmittel unterwirft. In dieser allgemeinen Formel bezeichnet R^1 , R^2 , R^3 die Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe. Die gleichen Farbstoffe lassen sich auch erhalten, wenn man zuerst die Diazoverbindung der Triphenylmethandisulfosäure oxydiert und dann mit Salizylsäure kombiniert.

Triphenylmethanazofarbstoffe sind schon in der Patentschrift 57452 und ihren Zusätzen 58572, 58573, 58574 beschrieben. Gegenüber den nach diesem Verfahren erhältlichen Farbstoffen bedingen die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Produkte in verschiedener Hinsicht einen technischen Fortschritt. In der Patentschrift 57452 und ihren Zusätzen handelt es sich um Salizylsäurefarbstoffe, welche aus unsulfierten Diazoverbindungen hergestellt werden und wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser für Färbereizwecke nur sehr schwierig verwendbar sind. Gemäß vorliegendem Verfahren werden Farbstoffsulfosäuren hergestellt, die sich in Wasser leicht lösen und zum Färben sowohl von vor- und nachchromierter Wolle als auch von chromgebeiztem Kattun gut eignen. Sie liefern Färbungen, welche sich vor den mit den Farbstoffen der Patentschrift 57452 und Zusätzen hergestellten durch erhöhte Wasch- und Walkechtheit auszeichnen. Diese wertvollen Echtheitseigenschaften treten besonders bei den Färbungen hervor, welche einer alkalischen Nachbehandlung unterworfen werden. Während die Vergleichsprodukte der Patentschrift 57452 und Zusatzpatentschriften Färbungen gegeben, die schon beim Waschen

mit Seife ihre Farbstärke und Nuance einbüßen (Umschlagen und Erblassen von Grün in ein schwaches schmutziges Gelbgrün), behalten die mit den neuen Produkten gefärbten Stoffe selbst nach der Sodawalke ihre ursprüngliche satte Nuance bei.

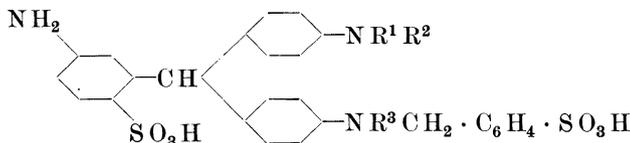
Beispiel:

83 kg Farbsäure der Kombination m-Aminodiäthylidibenzyl-diamino-triphenylmethandisulfosäure (aus 5-Nitro-2-Sulfo-1-Benzaldehyd + 2 Mol. Äthylbenzylanilin, darauf folgender Sulfierung und Reduktion nach bekannter Weise erhalten) + Salizylsäure werden in Wasser mit essigsaurem Natrium gelöst und zur klaren, schwach sauren Lösung, die etwa 1 l beträgt, 15 kg Eisessig zugefügt. Bei ungefähr 40°C läßt man in schwachem Strome 24 kg Bleisuperoxyd von 100 pCt, das man zu einer feinen Paste mit Wasser angeschlemmt hat, zufließen und rührt etwa 1 Stunde. Man fällt durch Soda das gelöste Blei, filtriert und salzt aus.

Der Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser mit grüner Farbe löst und vorchromierte wie nachchromierte Wolle in wasch- und walkechten, satten grünen Tönen anfärbt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe, darin bestehend, daß man die Leukodisulfosäuren der Malachitgrünreihe von der allgemeinen Formel:



nach vorangegangener Diazotierung mit Salizylsäure oder Kresotinsäure kuppelt und diese Kombinationen mit Pb O_2 , Mn O_2 usw. oxydiert.

2. Abänderung des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der dort genannten Leuko-

disulfosäuren zuerst mit Pb O_2 , Mn O_2 usw. oxydiert und dann mit Salizylsäure oder Kresotinsäure vereinigt.

E. P. 17382 vom 28. August 1905. Fr. P. 361736 vom 1. September 1905 (enthält auch die Darstellung des 5-Nitro-2-sulfo-benzaldehyds aus Nitro-o-chlor-benzaldehyd und Sulfit, vergl. D. R. P. 165613 S. 158.

No. 175826. (F. 20344.) KL. 22 a. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung grüner beizenziehender Säurefarbstoffe.

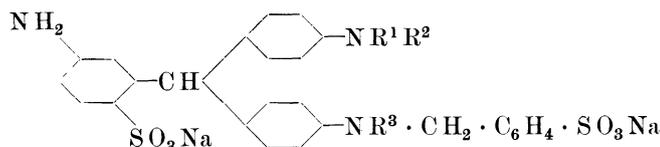
Zusatz zum Patente 175825 vom 18. März 1905.

Vom 22. Juni 1905.

Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

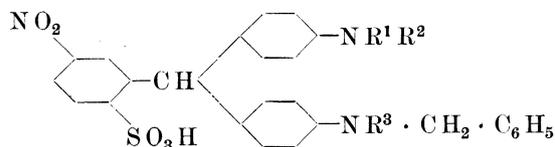
Im Patent 175825 werden grüne Beizenfarbstoffe beschrieben, deren Leukoverbindungen die Salizylsäure-Azokombinationen mit den

Malachitgrün-Disulfosäuren der allgemeinen Formel:

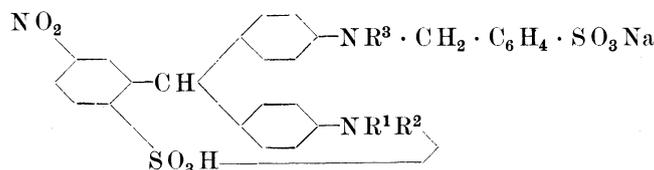


darstellen, wclch letztere aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduktion erhalten werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß beim Sulfieren der monosulfierten Nitrobasen folgender allgemeinen Konstitution:



nicht direkt die Disulfosäuren entstehen, sondern daß sich erst Zwischenprodukte bilden, die zum Unterschiede von den monosulfierten Ausgangsprodukten in Alkalien löslich sind, dagegen abweichend von den Disulfosäuren auf Zusatz von Essigsäure sich aus den alkalischen Lösungen abscheiden. Es scheinen hier innere Sulfosalze folgender Konstitution vorzuliegen:



Die Darstellungsweise dieser Sulfierungszwischenprodukte erhellt aus folgenden Beispielen:

Beispiel 1.

63 kg Kondensationsprodukt aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd + 2 Moleküle Äthylbenzylanilin werden in 255 kg Schwefelsäure von 98 bis 100 pCt gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe eben in Alkali löslich ist. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, filtriert und wäscht die Schwefelsäure aus. Den Rückstand löst man in verdünnter Natronlauge, filtriert nötigenfalls und versetzt mit Essigsäure.

Beispiel 2.

75 kg Kondensationsprodukt aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd und 2 Moleküle Dibenzylanilin werden in 300 kg Schwefelsäure von

96 bis 97 pCt gelöst und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis eben Alkalilöslichkeit eintritt. Man verarbeitet wie in Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

83 kg Farbsäure der Kombination m-Amino-diäthylidibenzyl diamino triphenylmethan-disulfo-derivat (aus 5-Nitro-2-sulfo-1-benzaldehyd und 2 Moleküle Äthylbenzylanilin, darauffolgender Sulfierung gemäß Beispiel 1 und Reduktion nach bekannter Weise erhalten) + Salizylsäure werden in Wasser mit essigsaurem Natron gelöst und zur klaren, schwach sauren Lösung, die etwa 1000 l beträgt, 15 kg Eisessig zugefügt. Bei etwa 40 °C läßt man in schwachem Strome 24 kg Bleisuperoxyd von 100 pCt, das man zu einer feinen Paste mit Wasser angeschlemmt hat, zufließen und rührt etwa 1 Stunde. Man fällt durch Soda das gelöste

Blei, filtriert und salzt aus. Der Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser mit grüner Farbe löst und vorchromierte wie nachchromierte Wolle in wasch- und walkechten satten grünen Tönen anfärbt.

Die nach Beispiel 1 und 2 erhaltenen Sulfierungsprodukte werden aus ihren konzentrierten schwefelsauren Lösungen durch Wasser als grünlichgraue Pulver gefällt. Sie sind in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich; leicht löslich sind dagegen ihre Salze mit Alkalien und alkalischen Erden. Sie lassen sich zu grünen alkalischen Farbstoffen oxydieren. Durch Reduktionsmittel gehen sie leicht in die entsprechenden Aminoverbindungen über, welche

sich im Verfahren des Patentes 175825 an Stelle der Disulfosäuren verwenden lassen. Mit den Produkten dieses Patentes stimmen die neuen Farbstoffe in den Echtheitseigenschaften im wesentlichen überein, zeigen aber den Vorteil, daß ihre Färbungen beim Nachchromieren tiefere Töne geben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grüner beizenziehender Säurefarbstoffe, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patentes 175825 die dort erwähnten Disulfosäuren der Malachitgrünreihe durch die inneren Sulfosalze ersetzt.

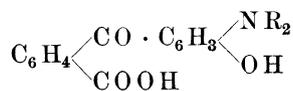
No. 162034. (B. 35702.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Monoalkylaminooxybenzoylbenzoesäuren.

Vom 15. November 1903.

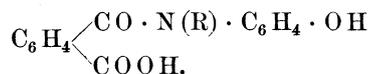
Ausgelegt den 16. März 1905. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und einem dialkylierten m-Aminophenol in geeigneter Weise, so entstehen — indem das eine Phtalsäurecarbonyl in den Benzolkern des Dialkyl-m-aminophenols eingreift — die sogenannten Dialkylamino-m-oxybenzoylbenzoesäuren



(vergl. Patent 85931 und 87068).

Versuche, analoge Kondensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid und monoalkylierten m-Aminophenolen darzustellen, sind bisher erfolglos geblieben. Die Reaktion verläuft in diesen Fällen stets in einem ganz anderen Sinne, es findet nämlich eine Wechselwirkung zwischen einem Carbonyl des Phtalsäureanhydrids und der Alkylaminogruppe statt unter Bildung einer Phtalamidsäure der Formel



Es wurde nun gefunden, daß eine indirekte Darstellung der Monoalkylamino-m-oxybenzoylbenzoesäuren gelingt, wenn man äquimolekulare Mengen von Phtalimid und einem Monoalkyl-m-aminophenol in Gegenwart von Borsäure erhitzt. Man erhält dann zunächst die Amide der genannten Benzoylbenzoesäuren, welche sich leicht verseifen lassen.

Die auf diese Weise zum ersten Male leicht zugänglich gewordenen Monoalkylaminooxybenzoylbenzoesäuren bilden ein wertvolles Material für die Darstellung von Rhodaminfarbstoffen. Sie kondensieren sich nämlich leicht, z. B. in Gegenwart von Schwefelsäure mit einem Molekül eines beliebigen m-Aminophenols, und es ist dadurch die Möglichkeit gegeben — je nach der Wahl desselben — symmetrische oder asymmetrische, zum Teil bisher überhaupt nicht zugängliche Rhodamine darzustellen.

Beispiel.

147 Teile Phtalimid und 137 Teile Monoäthyl-m-aminophenol werden mit 130 Teilen kristallisierter Borsäure im Rührkessel auf 150 bis 160° erhitzt. Die anfangs dünnflüssige Schmelze wird allmählich zähe und schließlich fest. Das entstandene rohe Amid der Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Zur Abscheidung kann man die alkalische Lösung mit Essigsäure ansäuern.

Soll das Amid in reiner Form dargestellt werden, so kann man die Rohschmelze mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung erhitzen und das Amid als Chlorhydrat durch Zusatz von Kochsalz als bräunlichrotes kristallinisches Pulver ausfällen. Das freie Amid läßt sich aus den Lösungen des salzsauren Salzes durch Soda in Form eines braunen gelatinösen Niederschlags abscheiden, welcher leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich

in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin ist. Das Amid besitzt den Charakter eines basischen Farbstoffs und färbt tannierte Baumwolle in bräunlichgelben Tönen an. Die aus dem Amid durch Verseifung erhaltene Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure schmilzt bei 152 bis 153° unter Rotfärbung. Sie löst sich in verdünnten Ätzalkalien, Alkalicarbonaten sowie in verdünnten Mineralsäuren. Das Chlorhydrat kristallisiert aus der salzsauren Lösung in laugen Nadeln.

Analog verfährt man behufs Darstellung der Monomethylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure. Diese schmilzt bei 178 bis 179° und ist im übrigen der Äthylverbindung in jeder Beziehung ähnlich. Auch das als Zwischenprodukt auftretende Amid stimmt in seinen wesentlichen Eigenschaften mit dem höheren Homologen überein.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoalkylaminooxybenzoylbenzoesäuren, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle Phtalimid und Monoalkyl-m-aminophenol bei Gegenwart von Borsäure erhitzt und die so entstandenen Amide verseift.

A. P. 821452 vom 8. November 1904. H. A. Bernthsen (Bad. Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 347546 vom 29. Oktober 1904. E. P. 23198 vom 27. Oktober 1904. Diese Patente enthalten gleichzeitig die Darstellung von Rhodaminen aus Monoäthylamino-m-oxybenzoylbenzoesäure und m-Aminophenol und p-Kresol, welche sich, wie auch ihre Ester, durch eine gelbstichige Nuance auszeichnen.

No. 156333. (B. 35840.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Halogenfluoranen.

Vom 28. November 1903.

Ausgelegt den 14. Juli 1904. — Erteilt den 3. Oktober 1904.

Fluoresceïnchlorid (Dichlorfluoran) konnte bisher nur auf relativ umständliche und kostspielige Weise durch Erwärmen des Fluoresceïns mit Phosphorpentachlorid erhalten werden (vergl. Annalen 183, 18).

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß man zunächst dieses für die Darstellung von Farbstoffen wichtige Ausgangsmaterial leicht und glatt erhalten kann, wenn man Phtalsäureanhydrid mit m-Chlorphenol bei Gegenwart eines Kondensationsmittels erhitzt. Es treten hierbei nicht, wie für den Fall einer eintretenden Kondensation wohl zunächst zu erwarten gewesen wäre, die zur Hydroxylgruppe para-ständigen Wasserstoffatome mit dem Phtalsäureanhydrid in Reaktion, sondern die Kondensation findet in Orthostellung zum Hydroxyl unter Bildung des Pyronringes statt.

Analoge Verbindungen entstehen ferner, wenn man an Stelle von m-Chlorphenol das entsprechende Bromderivat oder ferner alle jene Homologen oder Halogensubstitutionsprodukte dieser Körper verwendet, bei denen die Orthostellung zum Hydroxyl unbesetzt ist, so z. B. das bisher noch nicht bekannte o-Chlor-p-kresol (2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol), welches z. B. aus dem entsprechenden o-Chlor-p-toluidin durch Diazotieren und Umkochen entsteht, oder das gleichfalls bisher noch nicht bekannt gewordene 3·4-Dichlorphenol (aus dem entsprechenden

Dichloranilin auf gleiche Weise dargestellt) usw. Auch können an Stelle des Phtalsäureanhydrids in allen Fällen die bekannten Halogenderivate desselben treten. Man erhält so Substitutionsderivate des Fluoresceïnchlorids, welche bisher überhaupt noch nicht bekannt geworden sind und durch deren Auffindung neue Wege zur Herstellung von zum Teil noch gar nicht bekannten Farbstoffen der Rhodamin- und Fluoresceïnklasse erschlossen werden.

Beispiel 1.

Darstellung des o-Chlor-p-kresols (2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzols).

190,5 Teile o-Chlor-p-toluidinsulfat werden in 1200 Teilen 25 prozentiger verdünnter Schwefelsäure fein verteilt und durch Zugabe von 70 Teilen Natriumnitrit in konzentriert wäßriger Lösung in die leichtlösliche Diazoverbindung übergeführt. Alsdann wird mit aufgesetztem Destillationskühler zum Kochen erhitzt, wobei das gebildete Chlorkresol überdestilliert. Das aus den wäßrigen Destillaten abgeschiedene Öl wird nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das 2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol bildet farblose nadelförmige Kristalle, welche bei 55° schmelzen, es destilliert konstant bei 228°

(Barometerstand 760 mm). In Wasser ist es merklich löslich und kristallisiert daraus in langen Spießen, in Äther und in Alkohol ist es außerordentlich leicht löslich.

Das auf analoge Weise dargestellte 3·4-Dichlorphenol bildet farblose, bei 64 bis 65° schmelzende Nadeln; es siedet bei 145 bis 146°.

Beispiel 2.

Darstellung des Dichlordimethylfluorans.

Gleiche Teile von nach Beispiel 1 erhaltenem Chlorkresol, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink werden innig vermischt und 8 Stunden im Öl-bade auf 185 bis 190° erhitzt. Die beim Er-

kalten zu einer glasigen braunschwarzen Masse erstarrende Schmelze wird zerkleinert und mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbad einige Stunden digeriert. Das gebildete Dimethyl-dichlorfluoran bleibt als schwach bräunlich gefärbtes lockeres Pulver beim Abfiltrieren zurück.

Um analysenreines Dichlordimethylfluoran zu erhalten, kocht man das Produkt mit Alkohol aus und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin oder Toluol um; man erhält es alsdann in farblosen kleinen derben Kristallen vom Schmelzpunkt 285°.

In ganz analoger Weise verfährt man bei Anwendung der anderen Halogenphenole, wie z. B. m-Chlorphenol, 3·4-Dichlorphenol, 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol.

N a m e	Schmelzpunkt	Aussehen	L ö s l i c h k e i t		
			gut	schwer	in konz. Schwefelsäure
Dichlorfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 3-Chlorphenol)	252°	farbloses kristallinisches Pulver	in Chloroform, heißem Nitrobenzol	in Alkohol, Äther Benzol usw.	gelb
Tetrachlorfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 3·4-Dichlorphenol)	255°	desgl.	desgl.	desgl.	gelb
Dichlordimethylfluoran (aus Phtalsäureanhydrid und 2-Chlor-4-oxy-1-methylbenzol)	285°	desgl.	desgl.	desgl.	gelbgrün
Dibromdimethylfluoran*) (aus Phtalsäureanhydrid und 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol)	284 bis 285°	desgl.	desgl.	desgl.	gelbgrün

*) Dargestellt aus 2-Brom-4-oxy-1-methylbenzol (Schmelzpunkt 55 bis 56°; Siedepunkt 245 bis 246°; farblose Kristalle; schwer löslich in Wasser).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dichlor- bzw. Dibromfluoran und Derivaten derselben, darin bestehend, daß man m-Chlor- oder m-Bromphenol oder solche Homologe bzw. Halogenderivate derselben, bei denen die Orthostellung zur Hydroxylgruppe nicht besetzt ist,

mit Phtalsäureanhydrid bzw. dessen Halogenderivaten kondensiert.

Fr. P. 342518 vom 21. April 1904. E. P. 9675 vom 27. April 1904. A. P. 785003 vom 14. Juni 1904, P. Julius (Bad. Anilin- und Sodafabrik), Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit o-Chlor-p-Kresol.

PATENTANMELDUNG G. 22796. KL. 8m.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Mischungen von Rhodamin B mit sauren Farbstoffen in Lösung oder in Substanz.

Vom 24. März 1906.

Ausgelegt den 19. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Mischungen von Rhodamin B mit sauren Farbstoffen in Lösung oder in Substanz, darin bestehend, daß man die Farbbase von Rhodamin B bzw. ein Gemisch von Rhodamin B (Chlor-

hydrat) oder der entsprechenden Menge eines säurebindenden Mittels entweder in die wäßrige Lösung des Alkalisalzes eines Farbstoffes einträgt oder direkt mit trockenen Alkalisalzen der sauren Farbstoffe vermahlt.

No. 166308. (F. 18523.) KL. 8m. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 27. Juli 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Oxydation einer Mischung von alkylierten Diaminobenzhydrolen mit p-Aminodiphenylamin oder seinen Derivaten auf der Faser zu neuen lebhaft blauen Farbstoffen gelangt, die sich ohne Tanninbeize durch vorzügliche Wasch-, Seif-, Soda-, Alkali- und Säureechtheit auszeichnen.

Bekanntlich gibt Tetramethyldiaminobenzhydrol mit Säuren schön blau gefärbte Salze, welche durch einen Säureüberschuß entfärbt werden. Auf tanningebeizter Baumwolle oder auch auf Seide erhält man damit eine prachtvoll blaue Färbung, die aber ganz unecht ist und schon durch schwaches Seifen durch verdünnte Alkalien oder Säuren zerstört wird (vergl. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, III. Auflage, Seite 110 bis 111).

Die nach dem vorliegenden Verfahren entstehenden neuen Farbstoffe dürfen also nicht mit den bekannten Salzen der alkylierten Diaminobenzhydrole verwechselt werden, denn es liegen hier neue Kondensationsprodukte vor.

Unterwirft man ferner das Tetramethyldiaminobenzhydrol für sich dem Oxydationsprozeß, so entsteht kein Farbstoff. Andererseits

gibt p-Aminodiphenylamin für sich oxydiert in den geringen hier zur Anwendung kommenden Mengen von etwa 1 pCt in der Druck- oder Klotzfarbe ein helles Grau. Mischt man dagegen beide Körper zusammen in einer Druck- oder Klotzfarbe und oxydiert dann auf der Faser, so erhält man in überraschender Weise einen ganz neuen Farbstoff von schöner blauer Nuance und ganz hervorragenden Echtheitseigenschaften.

In gleicher Weise reagieren die Derivate des p-Aminodiphenylamins, wie z. B. p-Amino-p-oxydiphenylamin, p-Diaminodiphenylamin, sowie deren Homologe mit dem Tetramethyldiaminobenzhydrol und anderen alkylierten Diaminobenzhydrolen.

Auch die entsprechenden Methanderivate, wie z. B. Tetramethyldiaminodiphenylmethan, geben mit p-Aminodiphenylamin zusammen auf der Faser oxydiert einen blauen Farbstoff von denselben guten Echtheitseigenschaften, wahrscheinlich indem sich zunächst aus dem Methanderivat das entsprechende Hydrol bildet und dieses dann erst mit p-Aminodiphenylamin in Reaktion tritt.

So entsteht z. B. aus:

p-Aminodiphenylamin	+	Tetramethyldiaminobenzhydrol	reinblau,
"	+	Tetraäthyldiaminobenzhydrol	grünlichblau,
"	+	Tetramethyldiaminodiphenylmethan	dunkelblau,
"	+	Tetraäthyldiaminodiphenylmethan	grünlichblau,
p-Aminomethyldiphenylamin	+	Tetramethyldiaminobenzhydrol	blau,
p-Aminophenyltolylamin	+	"	blau,
p-Amino-p-oxydiphenylamin	+	"	dunkelblau,
Phenyl-p-aminodiphenylamin	+	"	blau,
p-Diaminodiphenylamin	+	"	dunkelblau,
Dimethyl-p-amino-p-oxyl-phenyltolylamin usw.	+	"	blau.

Das vorliegende Verfahren läßt sich sehr gut mit dem Verfahren des Patentes 134559 kombinieren.

Die beiden zur Kondensation bestimmten Körper werden in einer Druckfarbe oder einem Klotzbade mit dem nötigen Lösungs- und Verdickungsmittel vereinigt, dann werden die Oxydationsmittel zugefügt, das Ganze auf das zu färbende Material (pflanzliche oder tierische Fasern) gebracht und durch Trocknen allein oder nachfolgendes Dämpfen der Farbstoffe auf der Faser entwickelt. Man bedarf keiner freien Mineralsäuren, sondern kann mit organischen Säuren und sauren Salzen und Chloraten den Oxydationsprozeß ausführen. Dadurch wird dem Angreifen der Faser vorgebeugt.

Auch läßt sich das Verfahren so abändern, daß man die einzelnen Komponenten anstatt gleichzeitig, nacheinander auf die Faser bringt und dann zusammen oxydiert.

Beispiel einer Druckfarbe.

18 g techn. Tetramethyldiaminobenzhydrol und	
11 g p-Aminodiphenylamin werden mit	
100 ccm Essigsäure 8° Bé. und	
30 ccm Milchsäure 50 pCt erwärmt, in	
600 g essigsäure Stärkeverdickung eingetrichtert und zugefügt	
{ 14 g Natriumchlorat,	
{ 28 ccm Wasser,	
{ 15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,	
{ 10 ccm Cerchlorid 20 pCt,	
{ 170 ccm Wasser.	

1 kg.

Der bedruckte Stoff wird getrocknet und entweder im Mather-Plattschnelldämpfer kurz gedämpft oder eine Stunde ohne Druck im Kasten gedämpft. Sodann wird gewaschen und geseift.

Beispiel einer Klotzfarbe.

A.	{	18 g techn. Tetramethyldiaminobenzhydrol und
		11 g p-Aminodiphenylamin werden in
B.	{	100 ccm Essigsäure 50 pCt und
		30 ccm Milchsäure 50 pCt gelöst und eingetrichtert in
A.	{	100 g Tragantwasser, 60 g im Liter
		200 ccm Wasser,
B.	{	14 g Natriumchlorat,
		28 ccm Wasser,
B.	{	15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
		10 ccm Cerchlorid 20 pCt,
B.	{	400 ccm Wasser. Vor Gebrauch Stammfarbe B. in A. gießen und auf 1 l einstellen.

Der Stoff wird am Foulard geklotzt, getrocknet und durch kurzes Dämpfen oder am Trockenzylinder oder in einem Oxydationsraum das Blau entwickelt. Sodann wird gewaschen und geseift.

Das Verfahren läßt sich sowohl auf pflanzliche wie auch auf tierische Fasern in Anwendung bringen, nur muß man bei wollhaltigen Fasern auf die reduzierende Wirkung der Faser Rücksicht nehmen und größere Chloratmengen bzw. gechlorten oder gesäuerten Wollstoff verwenden.

Durch reduzierende Mittel, wie Zinnsalz, Kaliumsulfid, Hydrosulfid usw., lassen sich in bekannter Weise Reserveeffekte erzielen.

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem in der Patentschrift 27032 beschriebenen wesentlich dadurch, daß hier Farbstoffe auf der Faser hergestellt und gleichzeitig ohne Tannin echt fixiert werden, während dort Farbstoffe in Substanz erhalten werden, welche nur mittelst Tannin auf Baumwolle sich fixieren lassen.

Auch das Verfahren der Patentschrift 88475 ist von dem vorliegenden Verfahren wesentlich verschieden. Bei jenem Verfahren werden Farbstoffe, welche noch eine freie Aminogruppe haben, nachoxydiert, während hier überhaupt keine Farbstoffe verwendet werden, sondern

nur die zur Farbstoffbildung notwendigen Körper gemeinsam auf der Faser kondensiert und entwickelt werden, wodurch ganz andere Farbstoffe entstehen. Außerdem ist in der Patentschrift 88475 nirgends von Farbstoffen aus p-Aminodiphenylamin und Tetramethyldiaminobenzhydrol die Rede.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf den pflanzlichen oder tierischen

Fasern durch Oxydation, dadurch gekennzeichnet, daß man alkylierte Diaminobenzhydrole bzw. alkylierte Diaminodiphenylmethane und p-Amino- oder p-Diamino- oder p-Amino-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe mit oder ohne Tanninzusatz entweder gleichzeitig oder nacheinander im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel, welches gleichzeitig oder nachträglich auf die Faser gebracht ist, unter Anwendung von Hitze oder Dampf innerhalb der Faser den Farbstoff bildet und fixiert.

No. 167348. (F. 19435.) KL. 8m. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.

Zusatz zum Patente 166308 vom 13. Februar 1904.

Vom 14. Juli 1904.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 11. Dezember 1905.

In der Patentschrift 166308 ist ein Verfahren beschrieben, wonach man durch Oxydation einer Mischung von alkylierten Diaminobenzhydrolen mit p-Amidodiphenylamin oder seinen Derivaten auf der Faser ohne Beizen zu waschrechten blauen Farbstoffen gelangt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß man die Arbeitsweise auch so abändern kann, daß man die Leukoverbindungen aus den beiden Komponenten zunächst außerhalb der Faser herstellt, dann im Färbe- oder Druckweg auf die Faser bringt und durch Oxydation den Farbstoff auf der Faser entwickelt und fixiert.

Gegenüber dem in der Patentschrift 166308 beschriebenen Verfahren hat das vorliegende den wesentlichen Vorteil, daß man durch Verwendung der fertigen Leukoverbindungen ein gleichmäßigeres und sichereres Resultat erzielt, als mit der Mischung aus den einzelnen Komponenten, was namentlich für die praktische Ausführung des Verfahrens von Bedeutung ist.

Beispiel 1.

{	20 g Leukoverbindung aus p-Amidodiphenylamin mit Tetramethyldiaminobenzhydrol,
{	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
{	30 ccm Milchsäure 50 prozentig,
{	600 g saure Stärke,
{	15 g Natriumchlorat,
{	30 ccm Wasser,
{	10 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
{	5 ccm Cerchlorid 20 prozentig,
{	190 ccm Wasser
	1 kg.

Drucken, trocknen, 3 Minuten im Mather-Platt oder 1 Stunde ohne Druck dämpfen, eventuell nachchromieren, waschen und seifen.

Beispiel 2.

20 g Leukoverbindung,
100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
30 ccm Milchsäure 50 prozentig,
600 g saure Stärke,
250 ccm Wasser
1 kg.

Drucken, trocknen, 1 Minute durch 5 g Kaliumbichromat und 3 g Schwefelsäure i. L. bei 60° C passieren, waschen und seifen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser durch Oxydation einer Mischung von alkylierten Diaminobenzhydrolen bzw. alkylierten Diaminodiphenylmethanen mit p-Amido- oder p-Diaminodiphenylaminreihe mit oder ohne Tanninzusatz, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus alkylierten Diaminobenzhydrolen und p-Amidodiphenylamin bzw. seinen Derivaten außerhalb der Faser erhaltenen Leukoverbindungen innerhalb der Faser oxydiert.

No. 168080. (F. 19434.) KL. 8m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.

*Zusatz zum Patente 166308 vom 13. Februar 1904. *)*

Vom 27. Oktober 1904.

Ausgelegt den 9. Oktober 1905. — Erteilt den 8. Januar 1906.

Die Patente 166308 und 167348 betreffen ein Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Amidodiphenylamin bzw. verschiedene seiner Amido- und Oxyderivate mit alkylierten Diamidobenzhydrolen entweder auf der Faser oder außerhalb derselben kondensiert und dann innerhalb der Faser oxydiert.

Bei weiterer Ausarbeitung dieser Verfahren wurde gefunden, daß man anstatt p-Amidodiphenylamin auch p-Oxydiphenylamin verwenden kann, wodurch man zu sehr lebhaften blauviolettten Farbstoffen gelangt, die auch ohne Tanninbeize sehr gut wasch- und seifecht sind. Namentlich der Farbstoff aus Tetraäthyl-diamidobenzhydrol mit p-Oxydiphenylamin zeichnet sich durch vorzügliche Seif- und Sodaechtheit aus.

Die Nuancen der mit p-Oxydiphenylamin gewonnenen Farbstoffe sind wesentlich reiner und lebhafter als die mit p-Amidodiphenylamin hergestellten und können daher sehr gut zum Nuancieren der nach ersterem Verfahren erhältlichen Marineblau Nuancen dienen.

Die Farbstoffe lassen sich sowohl durch Kondensation innerhalb wie außerhalb der Faser und durch Nachoxydieren erhalten.

Beispiel 1.

{	20 g Tetraäthyl-diamidobenzhydrol (90 prozentig) werden mit
{	10 g p-Oxydiphenylamin,
{	100 ccm Essigsäure (50 prozentig),
{	30 ccm Milchsäure (50 prozentig) am Wasserbad gelöst, in
{	600 g saure Stärkeverdickung eingerührt und zugefügt:
{	10 g Natriumchlorat,
{	20 ccm Wasser,
{	10 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
{	5 ccm Cerchlorid (20 prozentig),
{	195 ccm Wasser.
1 kg.	

Drucken, trocknen, 3 Minuten Mather-Platt dämpfen, waschen und seifen.

Beispiel 2.

25 g Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Oxydiphenylamin werden in 100 ccm Essigsäure 8° Bé. gelöst, in 600 g saure Stärkeverdickung eingerührt und mit 275 ccm Wasser auf 1 kg eingestellt.

Drucken, trocknen, durch ein Bad von 5 g Kaliumbichromat und 3 g Schwefelsäure i. L. bei etwa 60° C passieren, waschen und seifen.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser nach dem Verfahren des Patentes 166308, dadurch gekennzeichnet, daß man anstatt der dort verwendeten p-Amido- oder p-Diamido- oder p-Amido-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe das p-Oxydiphenylamin und seine Substitutionsprodukte mit Ausnahme der oben genannten Amidoderivate zur Anwendung bringt.
2. Ausführungsform des unter 1. beschriebenen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten entweder gleichzeitig oder nacheinander oder in bereits kondensierter Form als Leukokörper im Farbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel den Farbstoff innerhalb der Faser bildet und fixiert.

*) Früheres Zusatzpatent: 167348.

No. 179020. (F. 20795.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphthalinreihe.

Vom 21. Oktober 1905.

Ausgelegt den 2. August 1906. — Erteilt den 23. Oktober 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch die Einwirkung von Formaldehyd auf 1-Naphthol-3-sulfosäure oder deren Derivate, wie z. B. 1·5-Dioxynaphthalin-3·7-disulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure, 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, bezw. auf 1·3-Naphthylaminsulfosäure oder deren Derivate, wie z. B. 1·3·6-Naphthylamindisulfosäure, 1·3·7-Naphthylamindisulfosäure, zu einer neuen Klasse von gefärbten Produkten gelangt, die entweder selbst Farbstoffe sind oder zur Erzeugung von Farbstoffen benutzt werden können. Durch ihre intensive Färbung bezw. ihren Farbstoffcharakter unterscheiden sich die neuen Körper wesentlich von den in der Patentschrift 84379 der Kl. 12 beschriebenen farblosen Kondensationsprodukten, zu deren Darstellung auch ein ganz anderes Ausgangsmaterial, nämlich die 1·2-Naphthylaminsulfosäure, verwendet wurde. Die Reaktion vollzieht sich bei Anwendung der 1·3-Naphthylaminsulfosäuren in saurer Lösung, bei Benutzung der 1·3-Naphtholderivate in alkalischer Lösung bezw. in Gegenwart alkalisch reagierender Substanzen, wie z. B. Bleioxyd, Natriumacetat, Dinatriumphosphat, Formaldehydbisulfid.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß sich zunächst ein Molekül Formaldehyd mit 2 Molekülen des betreffenden Naphthalinderivates zu einem Zwischenprodukt vereinigt, das dann durch die weitere Einwirkung von Formaldehyd in den eigentlichen Farbkörper übergeht.

Bei Verwendung solcher Naphthalinderivate, welche die Hydroxylgruppe oder die Aminogruppe zur Sulfogruppe in 1·3-Stellung zweimal enthalten, kann die Kondensation mit Formaldehyd auch zweimal stattfinden. Dies ist z. B. der Fall bei Verwendung von 1·5-Dioxynaphthalin-3·7-disulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure und 1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure.

In vielen Fällen geht die Reaktion unter Abspaltung von schwefliger Säure noch weiter, indem unter Austritt einer Sulfogruppe anscheinend in den einen Naphthalinrest noch eine Hydroxylgruppe eintritt. Die so erhältlichen Körper sind leichter löslich und ganz ähnlich gefärbt wie die entsprechenden Hauptprodukte.

Aus den aus Acetylamino-naphtholsulfosäuren erhältlichen Farbstoffen kann man auch die Acetylgruppe abspalten. Es entstehen so Farbstoffe mit freier Aminogruppe, die Baum-

wolle direkt anfärben und auf der Faser diazotiert und weiter gekuppelt werden können.

Die Farbe der neuen Körper variiert von gelb, braun, orange, rot bis violett. Sie lassen sich durch Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Alkali oder Hydrosulfit und Alkali, in farblose Leukoverbindungen überführen, die durch Oxydation wieder in die Farbkörper übergehen. Man kann diese Farbkörper mit Hilfe einer Kuppe auf der Faser fixieren oder dieselben auch direkt aus ihren Komponenten auf der Faser erzeugen.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 98 Teilen 1·3-naphthol-sulfosäurem Ammonium und 3 Teilen Soda in 130 Teilen Wasser wird mit 40 Teilen 40 prozentigem Formaldehyd versetzt und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt und abfiltriert. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches in heißem Wasser mit orangebrauner Farbe schwer löslich ist. Leichter löst es sich in verdünnter Natronlauge mit lebhafter Orange-farbe auf. Verdünnte Mineralsäure scheidet daraus die freie Sulfosäure aus.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von 1·3·6-, 1·3·7-, 1·3·8-Naphtholdisulfosäure oder 1·3·6·8-Naphthol-trisulfosäure.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 141 Teilen 1·3-Naphthylaminsulfosäure, 5 Teilen Soda und 70 Teilen Natriumacetat in 1750 Teilen Wasser wird mit 60 Teilen 40 prozentigem Formaldehyd bei 80° versetzt. Die Reaktionsmasse färbt sich hierbei sofort orange, und nach einiger Zeit scheidet sich ein in heißem Wasser fast unlöslicher orangefarbener Niederschlag ab, der sich in kochender verdünnter Salzsäure schwer, in verdünnter Natronlauge leicht mit reingelber Farbe löst. Ähnliche Produkte erhält man bei Verwendung der 1·3·6- oder der 1·3·7-Naphthylamindisulfosäure.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der 1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure, wobei man zwei verschiedene Produkte erhalten kann. Je nach der Arbeitsweise kann man aus dieser Säure in saurer Lösung einmal ein Produkt erhalten, das sich in Wasser gelb auflöst, welche Farbe sich auf Zusatz von Salzsäure nur unwesentlich verändert, das andere

Mal entsteht in alkalischer Lösung ein Produkt, das sich in Wasser mit oliver Farbe löst, die auf Zusatz von Salzsäure in braunorange umschlägt. Durch Zusatz von Alkali wird die Lösung intensiv braun.

Beispiel 3.

208 Teile 1·5-dioxynaphthalin-3·7-disulfosaures Natrium werden mit 15 Teilen Soda in 800 Teilen heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit 120 Teilen 40 prozentigem Formaldehyd versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden hat sich die Reaktionsmasse intensiv rot gefärbt. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich ein dunkles Pulver aus, das sich in Wasser leicht mit intensiv blautichgröter Farbe auflöst. Salzsäure macht die Färbung lebhafter, durch Zusatz von Natronlauge schlägt dieselbe in rotviolett um.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure oder 1-Naphthol-8-äthoxy-3·6-disulfosäure. Es werden so Pulver erhalten, die sich in Wasser mit violetter bis roter Farbe auflösen.

Beispiel 4.

Eine Lösung von 173 Teilen 2-acetylamino-5-naphthol-7-sulfosaurem Natron und 3 Teilen Soda in 400 Teilen Wasser wird mit 60 Teilen 40 prozentigem Formaldehyd bei 80° versetzt. Es tritt sofort Rötung auf. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der ausgeschiedene rote Körper abfiltriert. Aus dem rotgefärbten Filtrat kann durch Zusatz von Kochsalz und Salzsäure ein braunes Nebenprodukt ausgefällt werden, wobei schweflige Säure entweicht.

Das Hauptprodukt ist in Wasser oder verdünnter Natronlauge schwer mit roter Farbe löslich. Durch Zusatz von verdünnter Mineralsäure entsteht die freie Farbsäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit oranger Farbe auf. Die Lösung zeigt Fluoreszenz.

Das Nebenprodukt ist in Wasser viel leichter mit blautichgröter Farbe löslich als das Hauptprodukt. Durch Zusatz von Alkali wird die Nuance rot. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls mit oranger Farbe und Fluoreszenz auf.

Der nach Beispiel 4 erhaltene Farbstoff bildet mit Hydrosulfit und Alkali oder Zinkstaub und Alkali eine Küpe, die Baumwolle in waschechten roten Nuancen anfärbt. Der Farbstoff kann auch auf der Faser selbst dadurch erhalten werden, daß man z. B. Baumwolle mit einer Lösung von 2-acetylamino-5-naphthol-7-sulfosaurem Natrium und Soda tränkt und dann mit wäßrigem oder gasförmigem Formaldehyd behandelt.

In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus der 2-Benzoyl-5-naphthol-7-sulfosäure oder der 1-Acetylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure usw. Wie oben erwähnt, kann auch bei der Darstellung der Farbstoffe eine Sulfogruppe unter Ersatz von Hydroxyl austreten. Solche Produkte können nach obigem Beispiel 4 aus 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure erhalten werden, wenn man das Erhitzen z. B. anstatt mit Soda mit Natronlauge bewirkt. Beim längeren Erhitzen des fertig gebildeten Produktes mit Natronlauge oder Schwefelsäure wird auch die Acetylgruppe abgespalten. Man erhält so Produkte, die in Wasser leichter löslich sind als das Ausgangsprodukt. Sie färben Baumwolle z. B. in schwefelalkalischem Bade in bordeauxroten Nuancen an, die diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt braunviolette Färbungen liefern.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphthalinreihe, darin bestehend, daß man auf 1·3-Naphthylamin- bzw. 1·3-Naphtholsulfosäure oder Derivate dieser Säuren Formaldehyd einwirken läßt, wobei die Einwirkung auf die Naphtholderivate in alkalischer, diejenige auf die Naphthylamin-derivate in saurer Lösung vorgenommen wird.

Anthrazenfarbstoffe.

Die in den Patenten dieser Gruppe neu beschriebenen Farbstoffe lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Zu der einen gehören α -Amino- resp. Alkyl- und Alkylamino-oxy- und -halogenanthrachinonsulfosäuren, welche fast durchgängig eine blaue, blaugüne oder grüne Nuance besitzen und als saure Farbstoffe hauptsächlich in der Wollfärberei Verwendung finden. Die ersten Repräsentanten dieser vornehmlich von der Firma Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. mit großem Erfolg bearbeiteten Körperklasse sind seit zirka einem Dezennium im Handel und die im Vergleich zu früheren Perioden stark abnehmende Zahl von Patenten erweckt den Anschein, als ob sich dieses Gebiet nach der intensiven Durcharbeitung der letzten Jahre nicht mehr als sehr ergiebig erweisen wird.

Die zweite Kategorie umfaßt eine Anzahl von komplizierteren höher molekularen Kondensationsprodukten des Anthrachinons und seiner Derivate, welche als solche in Wasser unlöslich erst durch alkalische Reduktionsmittel in Lösung gebracht werden, sich aus dieser schon durch den Sauerstoff der Luft wieder regenerieren und daher wie Indigo aus einer alkalischen Küpe gefärbt werden können. Den ersten Repräsentanten dieser Gruppe brachte die Badische Anilin- und Sodafabrik als Indanthren auf den Markt und die ausgezeichneten Echtheitseigenschaften desselben veranlaßten sehr bald Versuche zur Darstellung analoger Verbindungen, die in zahlreichen Patenten der letzten Zeit beschrieben sind. Die Entdeckung der Indanthrenfarbstoffe inauguriert die jüngste Phase in der Geschichte der Anthrachinonfarbstoffe, die offenbar noch in der Entwicklung begriffen, weitere interessante und praktisch wichtige Ergebnisse erwarten läßt.

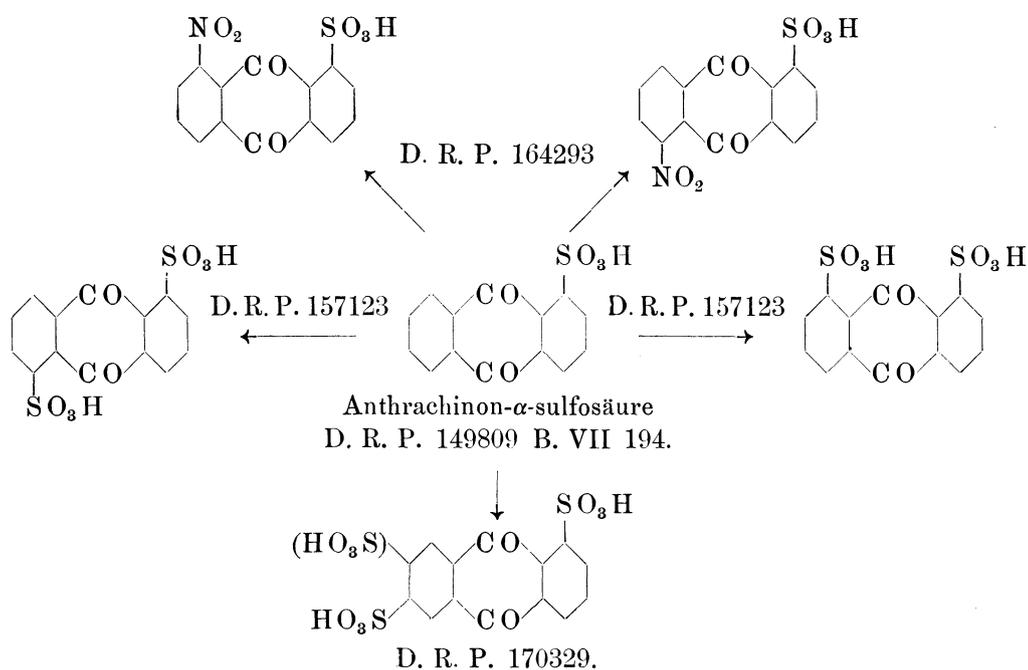
Für die Darstellung beider Farbstoffgruppen sind eine Anzahl von Zwischenprodukten der Anthrachinonreihe erforderlich, die, soweit sie neu beschrieben wurden, hier kurz angeführt seien.

Das Ausgangsmaterial für dieselben bildet in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nach wie vor das Anthrazen des Steinkohlenteers. Der Preis desselben war in den letzten Jahren so niedrig, daß von den Teerdestillationen nicht immer alles disponible auch isoliert wurde. Vorschläge zur Reinigung desselben, die im Prinzip nichts neues enthalten, sind in D. R. P. 164508, 178764 beschrieben. Bei der Verarbeitung desselben auf Anthrachinon durch Oxydation mittelst Chromsäure wird letztere schon seit einiger Zeit entweder gleichzeitig oder nachträglich auf elektrolytischem Wege regeneriert. Versuche, wie sie auch neuerdings vorliegen (Pat.anm. Sch. 24456), Anthrazen mit Umgehung der Anthrachinondarstellung in Anthrachinonderivate überzuführen, haben bisher keinen Erfolg gehabt; die bekannte Synthese des Anthrachinons aus Benzoylbenzoesäure scheint für technische Zwecke bei niedrigen Benzol- und Phthalsäurepreisen nicht ganz ausgeschlossen *).

*) A. Heller. Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 669.

Für die Darstellung von Substitutionsprodukten des Anthrachinons sind prinzipiell neue Methoden diesmal nicht zu verzeichnen, doch hat das nähere Studium bereits früher angewandter nicht nur zu einer Aufklärung der chemischen Vorgänge, sondern auch zu einer Ausdehnung auf andere Derivate geführt, durch welche verschiedene neue Verbindungen technisch zugänglich gemacht werden konnten.

Dies gilt namentlich für die wichtige Beobachtung (vergl. B. VII S. 149), daß bei der Sulfurierung des Anthrachinons bei Gegenwart von etwas Quecksilbersulfat Anthrachinon- α -sulfosäure entsteht, deren Bildung offenbar auf die intermediäre Entstehung von α -Merkuroanthrachinon zurückzuführen ist*). Die weitere Sulfurierung mit oder ohne Quecksilberzusatz gestattet dann die Gewinnung von α - α - wie von α - β -Di- (und Tri-) sulfosäuren; durch Nitrierung der Anthrachinon- α -monosulfosäure entstehen 1-5- und 1-8-Nitroanthrachinonsulfosäuren:



Die weitere Verwertung dieser α -Sulfoderivate ist eine sehr mannigfaltige. Einmal differieren eine Anzahl von Farbstoffen mit α -Sulfogruppen in der Nuance wesentlich und vorteilhaft von den entsprechenden β -sulfurierten; sodann teilt aber die α -Sulfogruppe die für negative Substituenten des Anthrachinons (NO_2 , Cl, Br) so charakteristische Reaktionsfähigkeit und läßt sich häufig sehr glatt gegen andere Gruppen austauschen. So entsteht beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in glatter Umsetzung α -Aminoanthrachinon (D. R. P. 175024), gegenwärtig wohl die beste Darstellungsmethode für diese Verbindung, und in analoger Weise bei Einwirkung von Methylamin oder Anilin α -Methyl- resp. Phenylaminoanthrachinon (D. R. P. 175024). Auch in $\alpha\alpha$ -Disulfosäuren können die Sulfogruppen teilweise oder vollständig (wenn auch nicht so glatt) durch Alkyl- oder Alkylaminogruppen ersetzt werden (D. R. P. 181722). Sehr leicht lassen sich ferner die α -Sulfosäuren durch Erhitzen mit Kalk unter Druck in die entsprechenden α -Oxyanthra-

*) Vergl. O. Dimroth und W. v. Schmaedel, Ber. **40**, 2411. Die Reaktion ist nach D. R. P. 160104 umkehrbar. Über die Bildung von Anthrachinon- α -sulfosäuren aus α -Nitroanthrachinon und Sulfiten vergl. D. R. P. 164292, 167169.

chinone (Erythrooxyanthrachinon, Anthrarufin, Chrysazin) umwandeln (bequemste Darstellungsmethode für Anthrarufin), und durch Erhitzen mit Natriummethylat oder -phenolat in die betr. Methyl- oder Phenyläther derselben überführen, die wieder ihrerseits das Ausgangsmaterial für Farbstoffsynthesen abgeben (D. R. P. 172642, 156762, 158531, 164129, 170728).

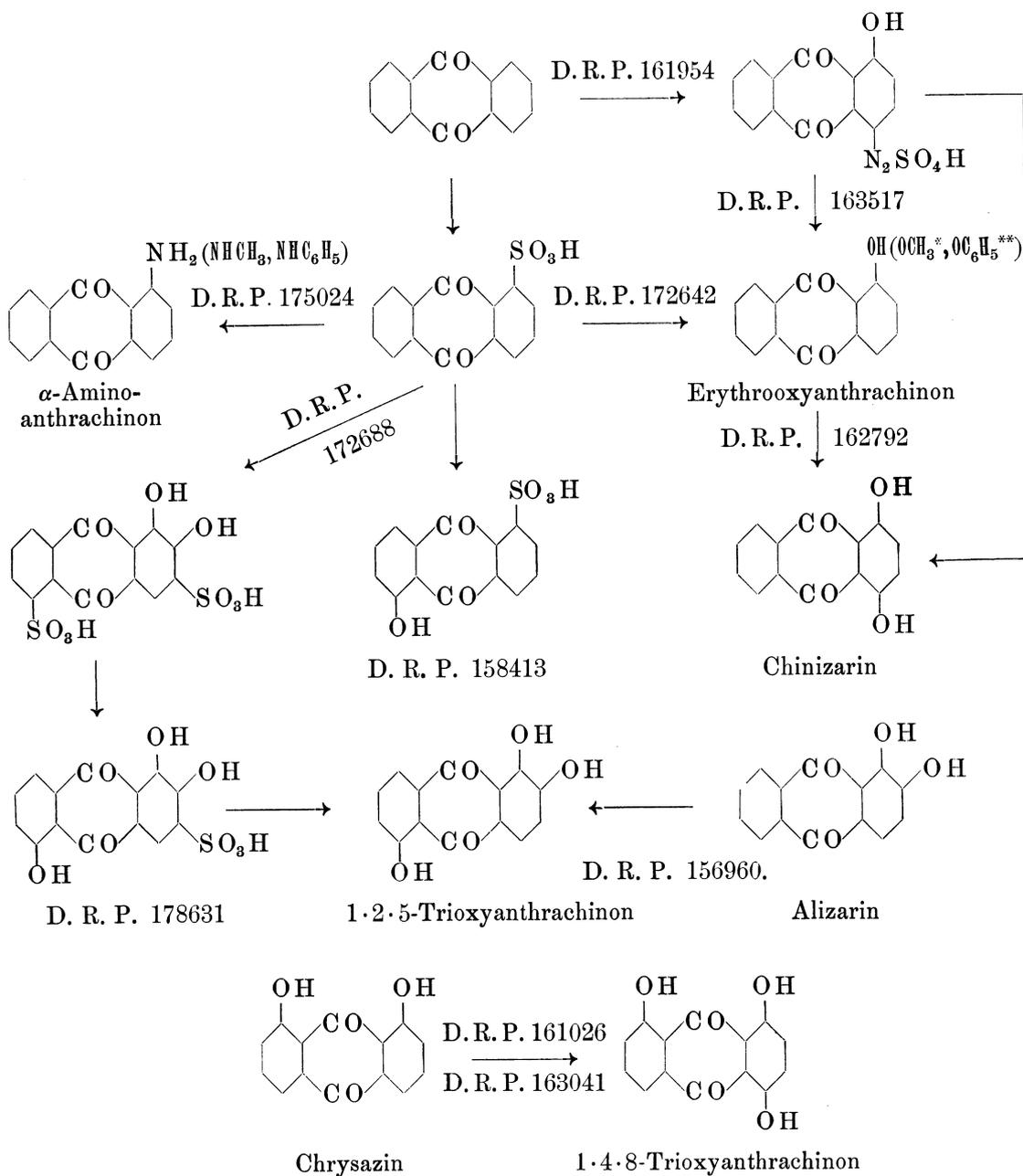
Endlich lassen sich auf die α -Sulfosäuren auch die für die Anthrachinonreihe typischen Oxydationsmethoden (SO_3 usw.) anwenden, wobei α -Sulfoderivate von Polyoxyanthrachinonen resultieren.

Der Verlauf dieser Reaktionen ist bekanntlich je nach den Versuchsanordnungen ein sehr verschiedener. Wechselnde Oxydationsbedingungen, Zusätze wie Borsäure usw. zur konzentrierten Schwefelsäure, in welcher die Oxydationen stets vorgenommen werden, veranlassen die Bildung isomerer Polyoxyderivate. So entsteht aus Erythrooxyanthrachinon (oder Anthrachinon) mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ nach D. R. P. 97 674 1·5 Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$ (und Borsäure), nach D. R. P. 162792 dagegen glatt 1·4 Dioxyanthrachinon (Chinizarin). Der Reaktionsverlauf fand in letzterem Fall eine überraschende Aufklärung durch die Beobachtung, daß sich hierbei als Zwischenprodukt (bereits bei 110—120°) das Sulfat des 1·Oxy-4-diazoanthrachinons bildet (D. R. P. 161954), das sich bei höherem Erhitzen zu Chinizarin zersetzt, isoliert und mit Alkohol erwärmt dagegen in Erythrooxyanthrachinon übergeht (D. P. P. 163517). Anthrachinon- α -sulfosäure liefert beim Erwärmen mit 25—30% Oleum bei 150° 1·5·Oxyanthrachinon-sulfosäure (D. R. P. 158413), mit 80% SO_3 bei 30° dagegen nach D. R. P. 155045 (B. VII S. 184) Purpurin- α -sulfosäure, mit 40% Oleum bei 130—135° Chinizarin- α -monosulfosäure und Alizarin-3·5-disulfosäure, D. R. P. 172688, welche letztere in der Natronschmelze in 1·2·5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure übergeht (D. R. P. 178631), und sich auf diesem Wege in das gleiche 1·2·5-Trioxyanthrachinon umwandeln läßt, das man auch bei vorsichtiger Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) + Borsäure auf Alizarin erhält (D. R. P. 156960). Aus Chrysazin resultiert unter den gleichen Bedingungen das neue 1·4·8-Trioxyanthrachinon (D. R. P. 161026), das aber auch durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure + Borsäure aus Chrysazin gewonnen werden kann (D. R. P. 163041).

Über die Darstellung der reaktionsfähigen Leukooxyanthrachinone durch Reduktion und Hydrolyse von Nitro- resp. Aminoxyanthrachinonen vergl. D. R. P. 183332. Die bemerkenswertesten Umsetzungen ergeben sich aus auf S. 214 stehender Zusammenstellung.

Von Halogenderivaten der Anthrachinonreihe fanden bisher nur eine beschränkte Anzahl technische Verwendung, die durch Bromieren (oder Chlorieren) von α -Amino- (Alphyl- oder Alkylamino-) resp. α -Oxyanthrachinonen erhalten werden konnten und das Halogen meist in der α -(p-) Stellung event. in der o-(β) und p-Stellung enthalten, wie das leicht zugängliche α -Amino-2·4-dibromanthrachinon. Der technische Wert dieser Derivate ist bedingt durch die Leichtigkeit, mit welcher sich das α -Halogen gegen aromatische und aliphatische Amine austauschen läßt, im Gegensatz zu der sehr viel geringeren Reaktionsfähigkeit von β -Halogen.

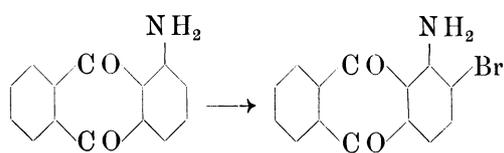
Neuerdings haben aber auch die β -Derivate an Interesse gewonnen wegen ihrer Überführbarkeit in Verbindungen vom Indanthrentypus und im D. R. P. 160169 ist ein Verfahren beschrieben um α -Aminoanthrachinon in α -Amino-2-bromanthrachinon überzuführen. Auffallenderweise liefert die Monobromierung von Methylaminoanthrachinonen p-(4) Bromderivate (D. R. P. 164791). Als Chlorierungsmittel für α -Amino- und Diaminoanthrachinone läßt sich nach D. R. P. 158951 Sulfurylchlorid verwenden. Beim Chlorieren von Anthrarufin und Chrysazin entstehen nach D. R. P. 167743



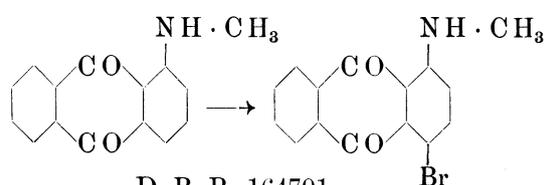
p-Chlorderivate, über die Chlorierungsprodukte von β -Oxyanthrachinonen vergl. D. R. P. 175663, 179916, 181679. Auf synthetischem Wege dargestellte (α)Chlor- und (6,7-)Dichlorchinizarine aus gechlorten Phtalsäuren und Hydrochinon sind in D. R. P. 172105 beschrieben.

*) D. R. P. 156762.

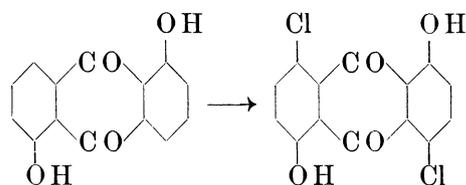
**) D. R. P. 158531. Bei der Sulfurierung und Nitrierung dieser α -Oxyanthrachinonaryläther findet zunächst eine Substitution in den Phenylgruppen statt; vergl. D. R. P. 164129, 170728.



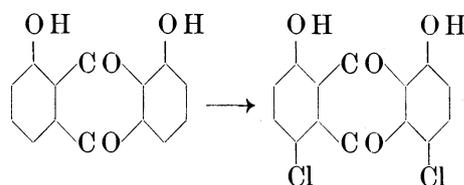
D. R. P. 160169



D. R. P. 164791



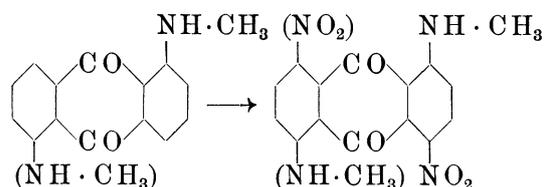
D. R. P. 167743



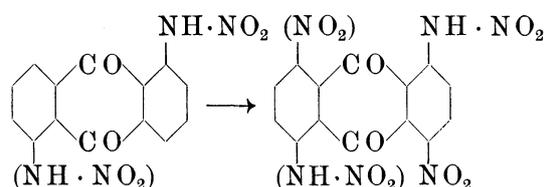
D. R. P. 167743

Die Zahl der neu beschriebenen Nitroderivate der Anthraquinonreihe ist naturgemäß eine verhältnismäßig geringe. Bei der Nitrierung von Alkyl- α -amidoanthraquinonen tritt nach D. R. P. 156759 die Nitrogruppe durchgängig in die p-Stellung zum Stickstoff; ebenso resultieren aus den in D. R. P. 156803 beschriebenen Nitraminen, die sich durch Oxydation von diazotierten α -Aminoanthraquinonen erhalten lassen, ausschließlich p-Nitroderivate. Hier, wie auch bei der Nitrierung der α -Acetyl- und Oxaminsäureverbindungen tritt nur je eine Nitrogruppe zum Ammoniakrest in das Molekül ein.

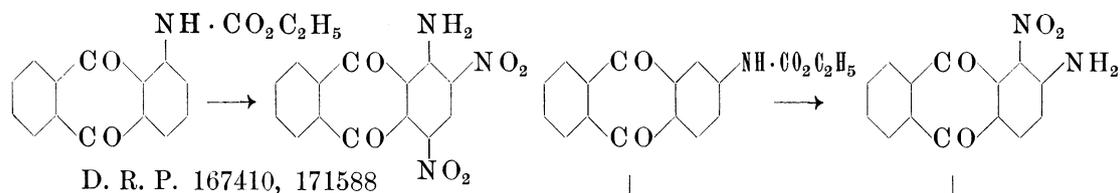
Verwandelt man nach D. R. P. 167410, 171588 Aminoanthraquinone durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester zunächst in Urethane, so gelingt eine o-p-Di-nitrierung und aus β -Aminoanthraquinonen entstehen zunächst o-Mono- weiterhin o-o-Dinitroderivate:



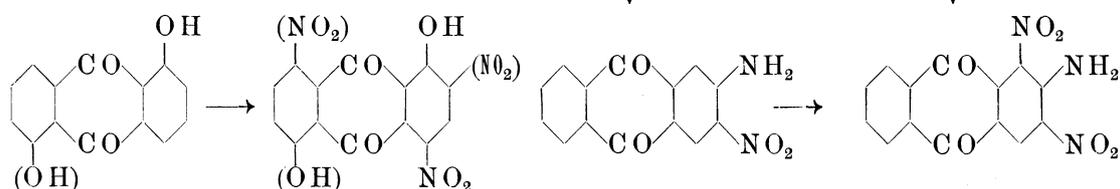
D. R. P. 156759



D. R. P. 156803



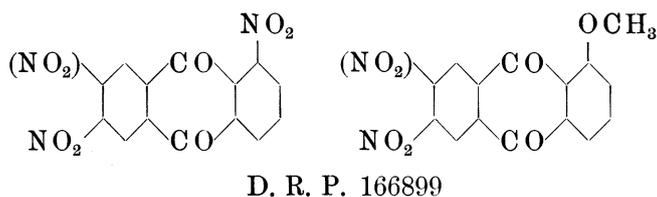
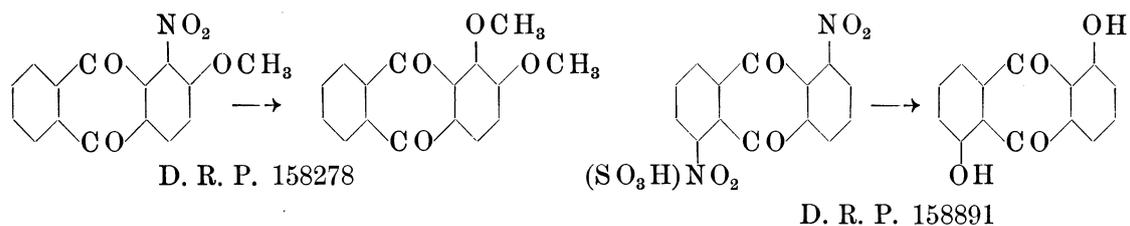
D. R. P. 167410, 171588



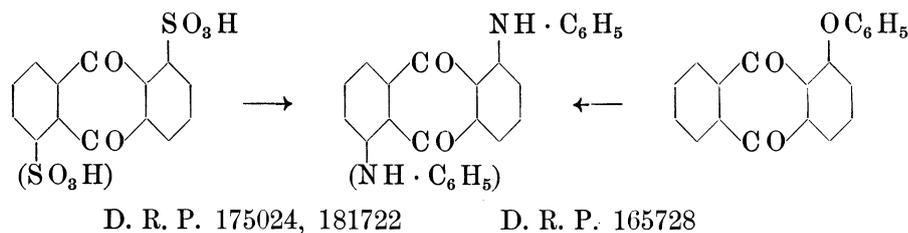
D. R. P. 163042, 183332

Die weitere Verarbeitung dieser und früher beschriebener Nitroderivate kann nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenem Endresultat vorgenommen werden. Bei der Reduktion, die hier zweckmäßig häufig mit Schwefelnatrium ausgeführt wird, entstehen die entsprechenden Aminoderivate, so 1.4-Di- und 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinone aus den nitrierten Nitraminen des D. R. P. 156803, 1.2- und 2.3-Di-, 1.2.3- und 1.2.4-Tri- und 1.2.4.5.6.8-Hexaaminoanthrachinone aus den nitrierten Urethanen des α - und β -Amino- resp. 1.5-Diaminoanthrachinons; von diesen dienen die 1.4-Derivate vornehmlich zur Herstellung von sauren Wollfarbstoffen, während die 1.2-Diamine als Ausgangsmaterial für kompliziertere Kondensationsprodukte (mit Diketonen usw.) in Aussicht genommen wurden.

Eine weitere Verwendung finden die α -Nitroderivate wegen ihrer Reaktionsfähigkeit gegen aliphatische und aromatische Basen, Alkoholate usw. Zur Darstellung von Alkyl- und Alphyloxyanthrachinonen und namentlich von Alphyldo- resp. Alkylido-derivaten, von welcher schon seit längerer Zeit benutzten Reaktion auch neuerdings einige Fälle beschrieben wurden. Die betreffenden Umsetzungen sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich.

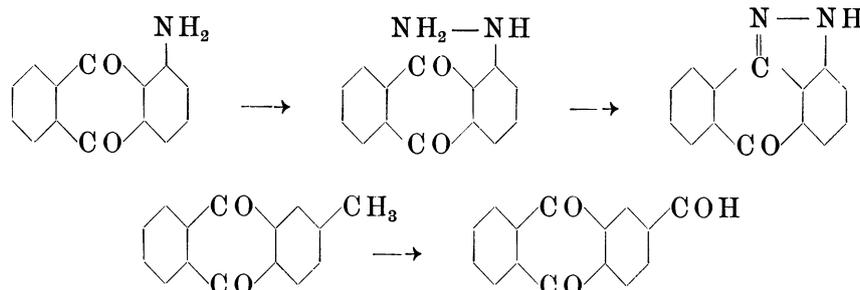


Die durch Einwirkung aliphatischer und aromatischer (primärer) Basen auf α -Nitroderivate erhältlichen Alkyl- und Arylaminoanthrachinone können in gleicher Weise auch aus anderen Ausgangsprodukten mit negativen α -Substituenten gewonnen werden. Außer der Sulfogruppe (siehe oben) und α -Halogen lassen sich auch α -Phenoläther gegen Ammoniakreste austauschen:



Abweichend von diesen Bildungsweisen ist die Darstellung von α -Methylaminoanthrachinon aus Aminoanthrachinon und Formaldehyd D. R. P. 156056 nach Analogie einer früheren Beobachtung von J. R. Geigy & Co., sowie von Phenylaminoanthrachinon aus Aminoanthrachinon und Chlorbenzol, D. R. P. 175069.

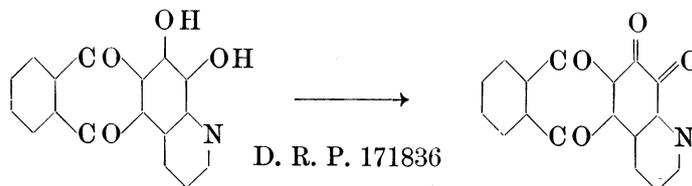
Als neue Derivate der Anthrachinonreihe seien an dieser Stelle ferner erwähnt α -Hydrazinanthrachinone, die durch Wasserentziehung in Pyrazolverbindungen übergehen (D. R. P. 163447, 171293) und Anthrachinon- β -aldehyd (D. R. P. 174984) aus β -Methylantrachinon.



Die Überführung der substituierten Anthrachinone in saure Farbstoffe verläuft meist in sehr einfacher Weise. Die wesentlichen, immer wiederkehrenden Operationen sind hier Einführung von Anilido- resp. p-Toluidogruppen in das Molekül durch Erhitzen von α -Sulfo- Brom- (Chlor)- Nitrosubstituenten mit Anilin oder Toluidin, Einwirkung von Ammoniak oder fetten und aromatischen Basen auf Polyoxyanthrachinone resp. deren Reduktionsprodukte.

Abweichend von obigem Schema erfolgt nur die Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs aus Dinitroanthrarufindisulfosäure, die bei normaler Reduktion in das bekannte Alizarinsaphirol (Diaminoanthrarufindisulfosäure) übergeht. Behandelt man die Säure in schwach essigsaurer Lösung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, so entsteht zunächst ein violett-färbendes Zwischen(H₂S-Additions-)produkt, das sich mit Alkalien in einen grünen Farbstoff (Alizarin-emeraldol) umwandelt, der sich auch direkt aus Dinitroanthrarufindisulfosäure mit neutralen Schwefelalkalien gewinnen läßt. Die interessante Reduktion über deren chemische Vorgänge noch keine näheren Angaben vorliegen, ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in D. R. P. 172575, 178840, 179671, 180016, 176955, 176641, 179608 beschrieben.

Graue bis schwarze Beizenfarbstoffe wurden von derselben Firma durch Einwirkung von Formaldehyd auf Alizarinblau erhalten (D. R. P. 159724). Bei der Oxydation mit Hypochlorit geht letzteres nach D. R. P. 171836 in ein hellgelbes, sehr reaktionsfähiges Alizarinblau-o-chinon über.



Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe.

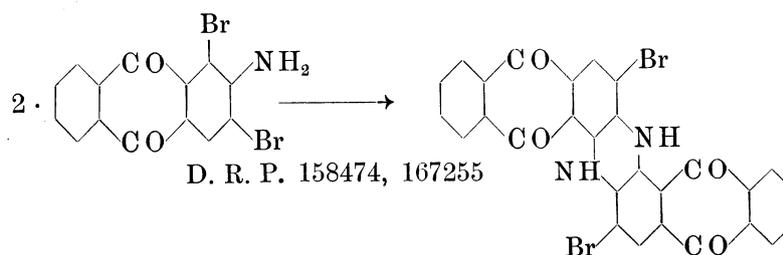
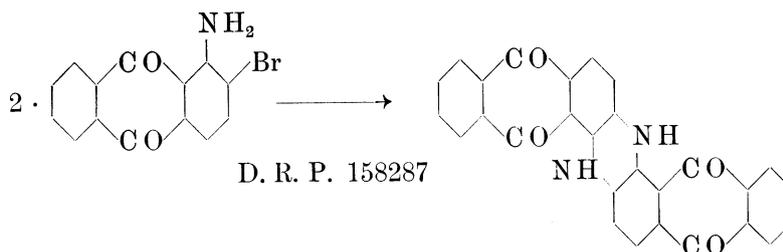
An den auch gegenwärtig noch wichtigsten Farbstoff dieser Gruppe, das Indanthren, haben sich sehr bald eine Anzahl von Produkten analogen Ursprungs angeschlossen. Hervorzuheben wären hier zunächst die gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigeren Marken der Badischen Anilin- und Sodafabrik Indanthren, C aus Di- und Tribromindanthren bestehend, die sich nach D. R. P. 138167, B. VII 229, darstellen lassen und Indanthren CD = Dichlorindanthren, nach D. R. P. 157449, 168042 durch Chlorieren

von Indanthren mit SO_2Cl_2 , SbCl_5 usw. erhältlich; ferner Melanthren und Fusk-anthren, grauschwarze resp. braune Küpenfarbstoffe, die nach D. R. P. 157685, 160814 bei Anwendung des Indanthrenschmelzverfahrens auf (1·5) Diaminoanthrachinone resp. deren Formaldehydderivate gewonnen werden.

Nach Aufklärung der Konstitution des Indanthrens als eines N-Dihydroanthrachinonazins (vergl. B. VII, 154), lagen dann Versuche nahe zu den bereits bekannten oder analogen Farbstoffen auf anderen Wegen zu gelangen, namentlich unter Anwendung von Reaktionen, die für Gewinnung von Azinverbindungen in der Benzolreihe bekannt waren.

Azine der Anthrachinonreihe sind von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. namentlich nach folgenden 2 Methoden erhalten worden:

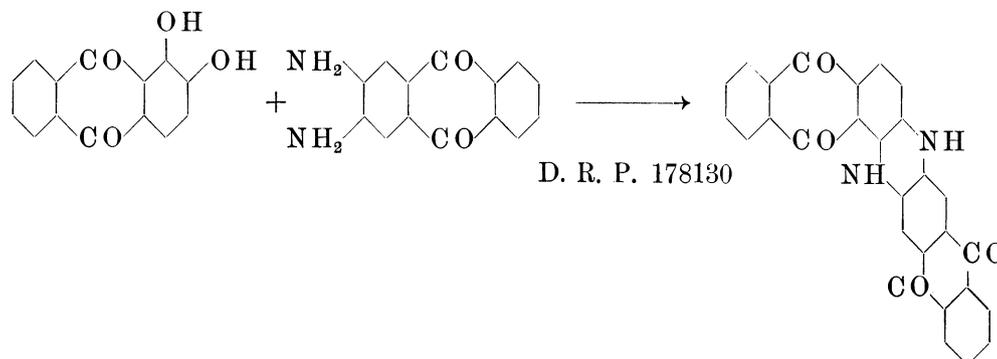
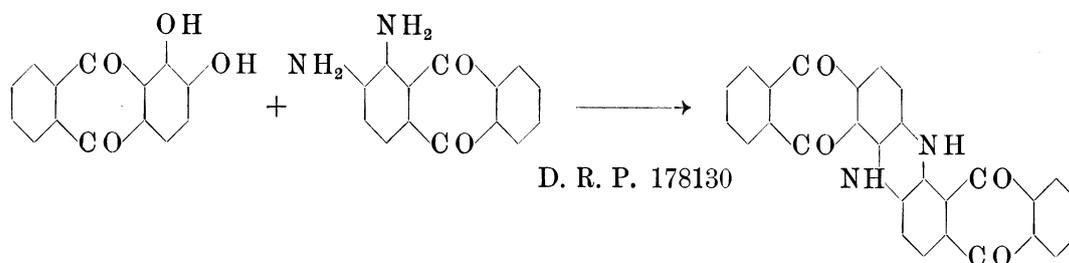
1. Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus o-Halogenaminoanthrachinonen beim Erhitzen mit trockenem Natriumacetat und etwas Kupferchlorid in Nitrobenzol auf ca. 200° . So entsteht ein im wesentlichen wohl mit Indanthren identisches Produkt nach diesem Verfahren aus o-Brom- α -aminoanthrachinon, während das 1·3-Dibrom- β -aminoanthrachinon ein Dibromindanthren liefert:



Die Reaktion läßt sich auch auf anderweitig substituierte o-Halogenaminoanthrachinone sowie auf 1·4-Diamino-2-bromanthrachinon ausdehnen und scheint dabei zu entsprechend substituierten Indanthrenen zu führen.

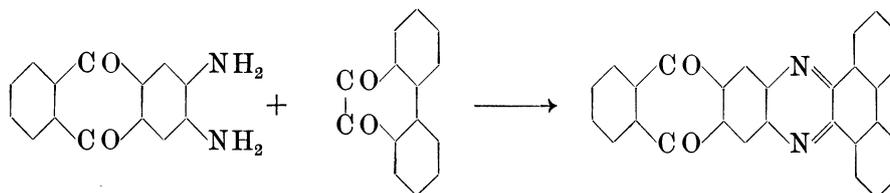
Zu Farbstoffen, die wohl ebenfalls im wesentlichen aus Indanthren bestehen, führt auch das Verfahren des D. R. P. 161923 — Einwirkung von Halogen auf α -Aminoanthrachinon bei hoher Temperatur — und des D. R. P. 175626 — Erhitzen von α -Aminoanthrachinon mit Alkaliphenolaten und etwas Chlorat auf ca. 250° .

2. Durch Kondensation von o-Diaminoanthrachinonen mit o-Dioxyanthrachinonen oder α -Diketoverbindungen der Anthrazen-(Anthrachinon-), Phenanthren- oder Naphthalinreihe; hierbei entstehen Hydroazine resp. Azine, die entweder als identisch oder isomer mit Indanthrenfarbstoffen aufzufassen sind, oder mit denselben konstitutiv in sehr naher Beziehung stehen. So dürfte die Kondensation Alizarin mit 1·2-Diaminoanthrachinon wohl zum Indanthren führen, die analoge mit 2·3-Diaminoanthrachinon zu einem isomeren Farbstoff, der aber aus seiner braunen alkalischen Küpe Baumwolle braun anfärbt.



Analog dem Alizarin reagieren Purpurin, Alizarinbordeaux, Alizarinblau usw.

Leichter als die Vereinigung dieser Alizarine mit *o*-Diaminoanthrachinonen, die erst bei höherer Temperatur vor sich geht, erfolgt die Kondensation derselben mit *o*-Diketonen unter Bildung gelb gefärbter Azine, so beim Erhitzen von 2·3-Diaminoanthrachinon mit β -Naphthochinon, Phenanthrenchinon, β -Anthrachinon in Eisessig (D. R. P. 170562).



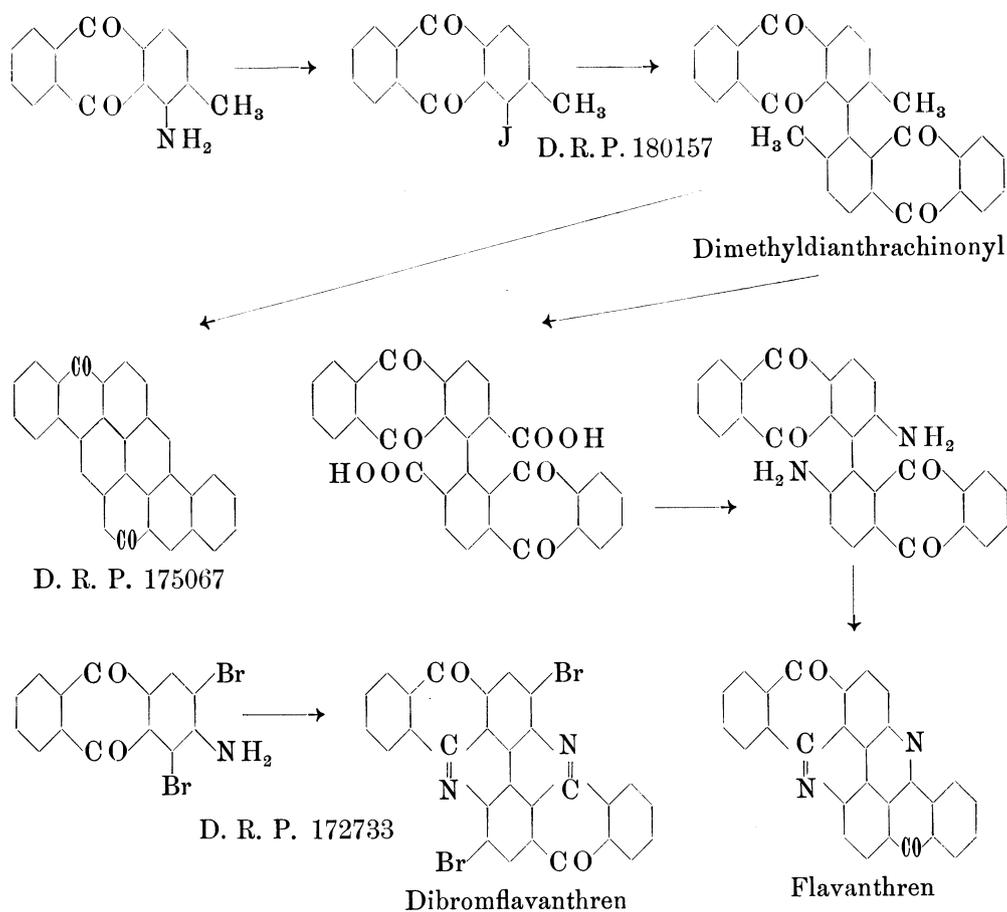
Bei verschiedenen dieser Verbindungen ist im Gegensatz zum Indanthren (bei dem das gelbe Oxydationsprodukt sehr leicht wieder in das blaue Dihydroazin übergeht), die Azinform die beständigere. Dieselben färben dann aus der Küpe gelb an.

Die gleiche Nuance (aus einer blauen Küpe) liefert bekanntlich auch ein Farbstoff, der sich (neben Indanthren) in der Kalischmelze des β -Aminoanthrachinons bildet, aber auch durch Einwirkung saurer Oxydationsmittel, beim Backen mit Aluminiumchlorid, am bequemsten durch Erhitzen von β -Aminoanthrachinon mit SbCl_5 in Nitrobenzol erhalten werden kann*) und schon seit einigen Jahren als Flavanthren in den Handel kommt.

Wie die Konstitution des Indanthrens konnte auch die des Flavanthrens durch die schönen Untersuchungen von R. Scholl**) aufgeklärt und durch eine neue Synthese sichergestellt werden, die gleichzeitig zur Darstellung verschiedener neuer auch technisch interessanter Verbindungen führte. Die Synthese verläuft in folgenden Phasen, die z. T. schon in den vorliegenden Patenten beschrieben wurden.

*) Vergl. D. R. P. 133686, 136015 B. VI S. 417. 138119, 138633, 141355 B. VII S. 227, 228.

**) Ber. 40, 1641.



Das aus α -Amino- β -methylanthrachinon (nach verschiedenen Methoden) erhaltliche Dimethyldianthrachinonyl (D. R. P. 180157) verliert bei höherer Temperatur (350°) oder beim Erhitzen mit Chlorzink oder Ätzalkalien 2 Mol. Wasser und geht in die im D. R. P. 175067 beschriebene Verbindung $C_{30}H_{14}O_2$ über, die als das Diketoderivat eines Dehydrodianthrazens $C_{30}H_{16}$ aufgefaßt werden kann.

Der technische Wert dieser hochmolekularen Anthrachinonderivate, der übrigens durch die schwierige Beschaffung größerer Mengen von β -Methylanthrachinon sehr beeinträchtigt werden dürfte, liegt in ihrer außerordentlichen Beständigkeit, die schon aus ihrer Entstehung bei z. T. sehr hohen Temperaturen hervorgeht, verbunden mit der Eigenschaft alkalilösliche Reduktionsprodukte zu liefern, aus denen sich die Verbindungen an der Luft wieder regenerieren.

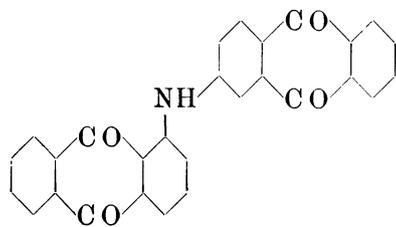
So gibt die Verbindung $C_{30}H_{14}O_2$ mit alkalischem Hydrosulfit eine rhodaminähnlich gefärbte Küpe, aus der sich Baumwolle in leuchtend gelben bis orangegelben Tönen anfärbt (D. R. P. 174494). Sehr echte reingelbe Küpenfärbungen erhält man ferner mittelst eines Kondensationsprodukts, das man nach D. R. P. 175629 aus β -Methylanthrachinon durch Erhitzen mit Schwefel auf $250\text{--}300^{\circ}$ erhalten kann.

Über ein aus brauner Küpe gleichfalls gelb färbendes Kondensationsprodukt des β -Methylanthrachinons vergl. D. R. P. 179893 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

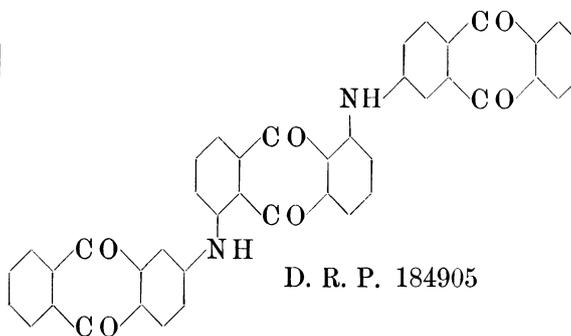
Da die Fähigkeit der Küpenbildung auf das bekannte Verhalten der CO-Gruppen gegen Reduktionsmittel zurückzuführen ist, war es nach den bisherigen Erfahrungen nicht unwahrscheinlich, daß sich noch andere kompliziertere Anthrachinonderivate in der gleichen

Richtung fruktifizieren lassen würden. Die vorliegenden Patente enthalten zwei wesentlich voneinander verschiedene Gruppen von Verbindungen, für die eine Verwendung als Küpenfarbstoffe beabsichtigt ist.

Erhitzt man Aminoanthrachinone mit Chloranthrachinonen bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat und etwas Kupfersalz in siedendem Nitrobenzol, so entstehen nach D. R. P. 162824, 174699 Dianthrachinonimide resp. Verbindungen mit drei Anthrachinonresten (II),



D. R. P. 162824

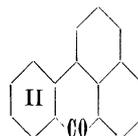
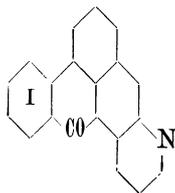


D. R. P. 184905

wobei zahlreiche Variationen möglich sind. Die aus 1·5-Dichloranthrachinon + 2 Mol. Aminoanthrachinon resp. aus 1·5-Diaminoanthrachinon + 2 Mol. Chloranthrachinon erhaltlichen Verbindungen lassen sich mit den rotvioletten 1·5-Diarylidanthrachinonen vergleichen und färben aus alkalischer Küpe Baumwolle echt rot. Durch Sulfurieren lassen sie sich wie jene in sauer färbende Sulfosäuren überführen. Endlich scheint auch ein Übergang zu den Indanthrenfarbstoffen möglich: durch Nitrieren und Reduzieren entstehen unter bestimmten Bedingungen blaugrüne Küpenfarbstoffe und es scheint nicht unwahrscheinlich, daß eine oder zwei in die o-Stellung zu NH tretende Nitrogruppen bei der Reduktion Veranlassung zur Bildung des Azinringes geben.

Eine Anzahl von Küpenfarbstoffen, welche die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. als Algolfarbstoffe (Algolblau, -grün, -rot) in den Handel bringt, sind vielleicht dieser Provenienz.

Über eine zweite technisch und wissenschaftlich interessantere Gruppe von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe liegt bisher abgesehen von den betr. Patenten nur eine kurze Veröffentlichung ihres Entdeckers O. Bally*) vor. Derselbe fand, daß die Einwirkung von Glycerin auf β -Aminoanthrachinon nicht bei der Bildung von Anthrachinonchinolin stehen bleibt, sondern daß noch ein zweites Mol. Glycerin in Reaktion tritt unter Bildung eines Komplexes von der Formel I, der als Benzanthronchinolin bezeichnet wird. Weitere Versuche ergaben, daß auch stickstofffreie Anthrachinonderivate oder deren Reduktionsprodukte mit 1 Mol. Glycerin in Derivate des sog. Benzanthrons (II) übergeführt werden können.



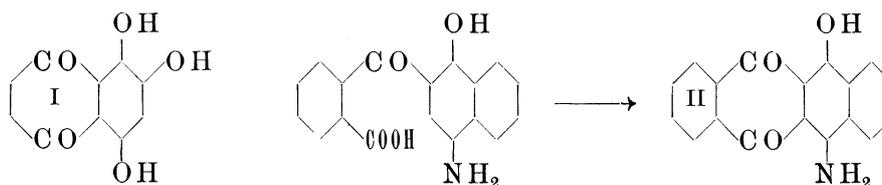
Von beiden an sich kaum gefärbten Verbindungen leiten sich eine Anzahl von Farbstoffen ab, die durch Verschmelzen mit Alkalien, durch Nitrierung und Reduktion usw.

*) Ber. 38, 194.

aus den Muttersubstanzen erhalten werden, über deren chemische Zusammensetzung und Konstitution aber vorläufig noch nichts näheres veröffentlicht ist. Zu dieser Gruppe gehören die blauen resp. violettblauen Küpenfarbstoffe, die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Cyananthren und Violanthren in den Handel gebracht wurden. Da die Bearbeitung dieses interessanten Gebiets noch nicht abgeschlossen ist, darf man noch weitere wichtige Resultate erwarten.

Im Anschluß an die Verbindungen der Anthrachinonreihe seien in diesem Abschnitt auch einige Patente wiedergegeben, die die Darstellung von Ketofarbstoffen der Naphthalin- und Naphthacenreihe zum Gegenstand haben.

Durch Einwirkung von Metanilsäure, Naphthylaminsulfosäure usw. auf Naphthazarin bei Gegenwart von wässriger Borsäure erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik nach D. R. P. 157684 Sulfosäuren von Arylidonaphthazarinen, die mit Chrombeizen blauschwarze Färbungen geben. Durch Einwirkung von überschüssiger Natronlauge und Luft läßt sich nach D. R. P. 167641 derselben Firma Naphthazarin quantitativ in Naphthopurpurin (I) überführen, dessen Chromlack auf der Faser durch eine satte schwarze Nuance ausgezeichnet ist:



In weiterer Verfolgung früherer Beobachtungen (vergl. B. VII, 131, 240, 241) fand die Clayton Aniline Co., daß sich Aminooxynaphthoylbenzoesäure, die sich durch Reduktion der Azoderivate der α -Oxynaphthoylbenzoesäure gewinnen läßt, schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur (in siedendem Nitrobenzol) in Aminooxynaphthacenchinon II übergeht.

Zwischenprodukte der Anthrachinonfarbstoffe.

- | | |
|--------------------|--|
| D. R. P. 164508. | Dr. V. Vesely und E. Votoček. Reinigung von Rohanthrazen. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Reinigung von Rohanthrazen. |
| 178764. | |
| Pat.anm.Sch.24456. | Dr. F. Schönbeck und J. Joffe. Darstellung von Anthrachinonsulfosäure, Nitro- resp. Nitrodioxyanthrachinon aus Anthrazen. |
| D. R. P. 157123. | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren durch Sulfurieren bei Gegenwart von Quecksilbersulfat resp. aus α -Nitroanthrachinonen und Sulfit. |
| 164292. | |
| 167169. | |
| Pat.anm. W. 24756. | R. Wedekind & Co. Darstellung von Anthrachinon- α -Sulfosäuren durch Sulfurieren bei Gegenwart von Quecksilbersulfat. |
| 23786. | |
| 23785. | |
| D. R. P. 164293. | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Überführung von Anthrachinon- α -sulfosäuren in α -Nitroanthrachinon- α -sulfosäuren und in Anthrachinon. |
| 160104. | |

- D. R. P. 186526. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Alizarin aus Anthrachinon.
172642. }
 167461. }
 156762. }
 166748. }
 158531. }
 164129. }
 170728. }
 161954. }
 162792. }
 156960. }
 178631. }
 161026. }
 163041. }
 162035. }
 172688. }
 165860. }
 158413. }
 158277. }
 Pat.anm. K. 30823.* }
 D. R. P. 158278. }
 167699. }
 Pat.anm. F. 21115. }
 D. R. P. 163042. }
 161035. }
 164727. }
 183332. }
 D. R. P. 175663. }
 167743. }
 172300. }
 179916. }
 181659. }
 172105. }
 158951. }
 160169. }
 164791. }
 175024. }
 181722. }
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Oxy- und Polyoxyanthrachinonen (Erythrooxyanthrachinon, Chinizarin, Anthrarufin, 1·2·5-, 1·4·8-Trioxanthrachinon usw.), deren Methyl- und Phenyläther, sowie deren Sulfo- und Nitroderivaten.
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Überführung von Anthrachinon- α -sulfosäure in 1·5-Oxyanthrachinonsulfosäure. Dieselben. Darstellung von Oxyanthrachinonglykolsäuren.
- Kalle & Co. Darstellung von Thioglykolsäurederivaten der Anthrachinonreihe.
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Alizarindimethyläther aus α -Nitro- β -methoxyanthrachinon. Dieselben. Darstellung von 1·6- und 1·7-Methoxynitroanthrachinon aus Dinithroanthrachinon. Dieselben. Darstellung von Oxyanthrarufin und -chryszin.
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von 1·4-(Alphyl)Aminooxyanthrachinon(sulfosäuren).
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Leukooxyanthrachinonen aus Nitro- und Aminooxyanthrachinonen.
- R. Wedekind & Co. Darstellung von Halogenderivaten von Oxyanthrachinonen.
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von gechlorten Chinizarinen aus Chlorphthalsäuren und Hydrochinon.
- Badische Anilin- und Sodafabrik. Chlorierung von Mono- und Diaminoanthrachinonen mittelst Sulfurylchlorid.
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von o-Brom- α -amidoanthrachinonen. Dieselben. Darstellung von p-Bromalkylaminoanthrachinonen. Dieselben. Darstellung von (Alkyl) α -Aminoanthrachinonen(sulfosäuren) aus Anthrachinon- α -(di)sulfosäure.

- D. R. P. 156803. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von 1·5-Diamino- und 1·4·5·8-Tetraminoanthrachinon durch Nitrierung und Reduktion von Nitraminen.
156056. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Methylaminoanthrachinonen aus Aminoanthrachinonen und Formaldehyd.
165728. Dieselben. Darstellung von Alkyl- und Arylaminoanthrachinonen aus Anthrachinonaryläthern und Basen.
175069. Dieselben. Darstellung von Arylaminoanthrachinonen mittelst Chlorbenzol usw.
156759. Dieselben. Darstellung von p-Nitroderivaten sekundärer Alkylaminoanthrachinone.
167410. } Dieselben. Darstellung von α -Nitro- und o·p-Dinitroderivaten
171588. } von Urethanen der Aminoanthrachinone.
163447. } Dieselben. Darstellung von α -Hydrazinderivaten des Anthrachinons
171293. } und deren pyrazolartigen Anhydroverbindungen.
174984. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe aus Methylanthrachinonen.
172930. Dieselbe. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und Anthranolen.
- Pat.anm. F. 19754. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Anthrachinonchinolin(sulfosäuren) aus Aminoanthrachinonsulfosäuren.

Farbstoffe der Anthrachinonreihe, Amino-, Alkyl- und Arylaminooxy(halogen)anthrachinonsulfosäuren.

- D. R. P. 163647. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von 1·5-Diamino-4·8-dioxyanthrachinonsulfosäure (Alizarin-Saphirol) aus Dibromdinitroanthrarufin und Bisulfit.
158150. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung einer Amino-dioxyanthrachinonsulfosäure aus Purpurinsulfosäure.
183395. }
158257. }
172464. }
181879. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
Pat.anm. F. 18551. } von Aryldi-(tetra)amino(oxy)anthrachinonsulfosäuren.
D. R. P. 174131. }
Pat.anm. F. 17821. }
F. 18118. }
F. 21123. }
- D. R. P. 156477. Dieselben. Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe aus Purpurin (4-Aminoalizarin) und o-Aminophenol.
159129. }
163646. }
165139. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
166433. } von Aryl(Alphyl)diamino(oxy)anthrachinonsulfosäuren.
165140. }
170113. }

- D. R. P. 172575. }
 178840. }
 179671. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 180016. } blauroter, violetter und grüner Farbstoffe aus Dinitroanthra-
 176955. } rufindisulfosäure und Schwefelwasserstoff usw.
 176641. }
 179608. }
- D. R. P. 159724. } Dieselben. Darstellung von Alizarinblauchinon und von (Form-)
 171836. } Aldehydverbindungen des Alizarinblaus.
- Pat.anm. S. 18804.* Dr. M. A. Siegfried. Darstellung blauer Farbstoffe aus Anthra-
 chinon, Resorcin und Nitrit.

Indanthren- und Flavanthrenfarbstoffe.

- D. R. P. 172684. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 von Anthrazin aus β -Anthramin.
158287. }
 158474. } Dieselben. Darstellung von Indanthrenfarbstoffen aus o-Halogen-
 167255. } aminoanthrachinonen sowie durch Kondensation von o-(1·2-,
 161923. } 2·3-)Diaminoanthrachinonen mit o-Dioxyanthrachinonen oder
 175626. } o-Diketonen.
 178130. }
 170562. }
159942. } Dieselben. Einwirkung von Formaldehyd auf Indanthrenfarbstoffe.
 157449. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Chlorierung von In-
 168042. } danthrenfarbstoffen mit SO_2Cl_2 resp. SbCl_5 .
157685. } Dieselbe. Darstellung rotgrauer und brauner Indanthrenfarbstoffe
 160814. } aus Diaminoanthrachinonen.
172733. Dieselbe. Darstellung von Flavanthren-Farbstoffen aus o-
 Halogenaminoanthrachinonen.
- D. R. P. 180157. } Dieselbe. Darstellung von Kondensationsprodukten des β -Methyl-
 175067. } anthrachinons (Dimethyldianthrachinonyl usw.) und Färbever-
 179893. } fahren für dieselben.
 174494. }
175629. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 eines gelben Küpenfarbstoffes aus β -Methylantrachinon und
 Schwefel.
167077. Kalle & Co. Verfahren zum Färben mit Indanthren.
 182441. Fr. Erban. Herstellung chlorechter Indanthrenfärbungen.
 177952. Badische Anilin- und Sodafabrik. Färbeverfahren für In-
 danthrenfarbstoffe.
180069. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Druck-
 verfahren für Indanthren und Flavanthren.
-
162824. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 174699. } von Dianthrachinonimiden.
 178129. }
176956. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Di (und
 184905. } Tri-)anthrachinonimiden.

Benzanthron(chinolin)farbstoffe.

D. R. P. 171939.	}	Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Benzanthronchinolin und (Naphtho-)Benzanthron und von Farbstoffen daraus (Cyananthren, Violanthren).
172609.		
176018.		
176019.		
177574.		
181176.		

Naphthochinon- und Naphthacenchinonfarbstoffe.

157684.	}	Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Sulfarylido- und Oxynaphthazarinen.
167641.		
183629.		Clayton Aniline Co. Darstellung von Aminooxynaphthacenchinon.

No. 164508. (V. 5799.) KL. 12o.

DR. VIKTOR VESELÝ UND EMIL VOTOČEK IN PRAG.

Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthrazen.

Vom 8. Dezember 1904.

Ausgelegt den 8. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Das aus dem Anthrazenöl des Steinkohlenteers direkt erhältliche Rohanthrazen pflegt nicht mehr als 30 bis 35 pCt Reinanthrazen zu enthalten. Zu seiner Überführung in ein hochprozentiges, von fremden Körpern möglichst befreites Produkt sind bereits verschiedene Wege mit mehr oder weniger Erfolg vorgeschlagen worden. Die durch Anwendung von Lösungsmitteln erhaltenen hochprozentigen Anthrazene enthalten stets noch beträchtliche Mengen von Carbazol und seinen Homologen. Die auf die Entfernung des Carbazols und seiner Homologen hinzielenden Verfahren sind aber entweder wenig rationell oder zu kostspielig.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß man der Lösung von Rohanthrazen in einem mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure alle basischen Körper, darunter auch das äußerst schwach basische Carbazol und seine Homologen entziehen kann, während bekanntlich verdünnte Schwefelsäure nur Körper von ausgesprochen basischem Charakter, wie z. B. Akridin, aufzunehmen vermag. Das Anthrazen bleibt dagegen bei dieser Operation unverändert in dem angewandten Lösungsmittel zurück. Nachdem man die Schwefelsäureschicht beseitigt hat, kann man das Anthrazen aus dem Lösungsmittel in hochprozentigem, farblosem, kristallinischem Zustande erhalten.

Unbedingt notwendig ist, daß das Rohmaterial vor der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird, da man sonst, mag die Behandlung in der Kälte oder in der Wärme stattfinden, eine schmierige Masse erhält, die sich nicht weiter verarbeiten läßt. Dadurch ist auch das Verfahren von dem schon früher vorgeschlagenen Verfahren zur Reinigung der vom Rohanthrazen in der Presse ablaufenden Öle mittelst konzentrierter Schwefelsäure grundsätzlich verschieden. Durch das bekannte Verfahren wird übrigens die Entfernung von Carbazol weder bezweckt noch erreicht, da den Literaturangaben nach nur wenig Schwefelsäure verwendet wird und deshalb das Öl bloß von stark basischen Bestandteilen, nicht aber von dem äußerst schwach basischen Carbazol befreit wird.

Als Lösungsmittel für das zu reinigende Rohanthrazen eignen sich besonders alle rohen

und gereinigten Erdöl- und Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.

Das Entziehen der obengenannten Verunreinigungen des Rohanthrazens durch konzentrierte Schwefelsäure findet bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt; man kann jedoch auch bei höherer Temperatur arbeiten, da der Reinigungsprozeß nur wenige Minuten in Anspruch nimmt und somit keine Gefahr vorliegt, daß sich das Anthrazen oder das angewandte Lösungsmittel, falls es der aromatischen Reihe angehört, sulfonieren oder in anderer Weise verändern würde. Die nach dem Auskristallisieren des hochprozentigen Anthrazens verbleibenden Mutterlaugen können, da sie frei von Carbazol und dessen Homologen sind, vorwiegend zur Gewinnung von Phenanthren verwendet werden.

Beispiel:

100 Teile Rohanthrazen von 35 pCt Reingehalt werden in 300 Teilen siedender Solventnaphtha gelöst, mit 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter gleichzeitigem Erwärmen 3 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt, worauf man kurze Zeit stehen läßt. Die unten abgesetzte Schwefelsäureschicht wird nun abgelassen, die warme Lösung zur Entfernung der noch darin enthaltenen Spuren von Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Calciumcarbonat durchgeschüttelt, heiß filtriert und auskristallisieren gelassen. Oder man entzieht die Spuren von Schwefelsäure erst dem auskristallisierten und abgepreßten Produkte durch Auskochen in Sodalösung oder dergl.

Daß bei sonst gleicher Arbeitsweise die Behandlung der Anthrazenlösung mit Schwefelsäure das Ergebnis wesentlich beeinflusst, ergibt sich aus folgendem Vergleichungsversuch: 1 Teil Rohanthrazen von 36 pCt Reingehalt und 12,8 pCt Carbazolgehalt wurde in 3 Teilen Solventnaphtha gelöst und mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure behandelt, wodurch ein Anthrazen von 84,2 pCt Reingehalt und 1,07 pCt Carbazolgehalt gewonnen wurde. 1 Teil desselben Rohanthrazens lieferte unter genau denselben Bedingungen, aber ohne Anwendung von Schwefelsäure, durch bloßes Umkristallisieren aus 3 Teilen Solventnaphtha ein Produkt mit nur 58,6 pCt Reinanthrazen und 21 pCt Carbazol (der Carbazolgehalt stieg also in

diesem Falle in demselben Verhältnis wie der Anthrazengehalt.)

Nach diesem Verfahren kann man so auf die einfachste und billigste Weise aus Rohanthrazen von 30 bis 35 pCt Reingehalt direkt zu einem fast farblosen, vollständig carbazol-freien Anthrazen von 85 bis 90 pCt gelangen. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Rohbenzol oder dergl. kann man den Reingehalt auf über 95 pCt erhöhen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung von festem Rohanthrazen, darin bestehend, daß man eine Lösung des Rohanthrazens in einem mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmittel mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, hierauf die Schwefelsäure von der Lösung trennt und das Anthrazen aus der Lösung abscheidet.

F. P. 349337 vom 22. Dezember 1904.

No. 178764. (A. 12718.) KL. 12 o.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthrazens aus Rohanthrazen.

Vom 7. Januar 1906.

Ausgelegt den 23. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Bekanntlich ist Carbazol der am schwierigsten zu entfernende Begleiter des Anthrazens, weil beide in den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Naphtha, Anilin-, Pyridin- und Chinolinbasen, Acetonölen usw., ziemlich gleich schwer löslich sind.

Daher erhält man bei Reinigung des Rohanthrazens durch Umlösen im allgemeinen nur ein Produkt von 80 bis 83 pCt (vergl. die Patentschriften 42053, 68474, 78861 und 113291), dessen Reingehalt erst durch mehrmaliges Umlösen auf etwa 90 bis 92 pCt gesteigert werden kann. Dazu kommt, daß die möglichst verlustlose Wiedergewinnung der Lösungsmittel sowie der bei mehrmaligem Umlösen in den Laugen zurückbleibenden, nicht unbeträchtlichen Anthrazenmengen eine umfangreiche und komplizierte Apparatur erfordert.

Um schließlich den Reingehalt des Anthrazens auf etwa 96 bis 98 pCt zu steigern, sind alsdann noch weitere Operationen erforderlich. So ist z. B. in der Patentschrift 122852 die Entfernung des Carbazols durch Darstellung des in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Nitroscarbazols vorgeschlagen worden; doch ist wegen der Verwendung von gasförmiger salpetriger Säure und Wiedergewinnung der letzteren dieses Verfahren umständlich und liefert kein besseres Ergebnis als die Verfahren der vorher genannten Patentschriften.

Das gleiche gilt von dem in der Patentschrift 111359 beschriebenen Verfahren, nach welchem durch Schmelzen mit Kalihydrat bei 260° das Carbazol als Kalisalz dem Anthrazen entzogen wird. Bei diesen Reinigungsmethoden geht außerdem ein Teil des Anthrazens verloren, weil das flüssige Carbazolkalium etwa

4 pCt seines Gewichtes an Anthrazen gelöst hält, was bei hohem Carbazolgehalte nicht unbeträchtliche Verluste zur Folge hat.

Auch das Schütteln von in Naphtha gelöstem Rohanthrazen mit 66° Schwefelsäure (vergl. Patentschrift 164508) liefert nur 80 bis 84 prozentiges Anthrazen. Bei längerem Schütteln mit mehr Schwefelsäure kann der Reingehalt zwar auf 90 pCt gesteigert werden, doch gehen alsdann infolge Sulfurierung größere Mengen des angewendeten Anthrazens verloren.

Es ist dann schließlich versucht worden, das Anthrazen vom Carbazolkalium durch Destillation zu trennen; allein auch diese Versuche führten zu keinem praktischen Erfolge, weil das Alkali bei der hohen Temperatur des unter Atmosphärendruck siedenden Anthrazens auf letzteres stark zersetzend wirkt und diese Methode daher mit großen Verlusten an Anthrazen verbunden war (Lunge, Industrie des Steinkohlenteers, IV. Aufl. 1900, S. 451.)

Es wurde nun gefunden, daß sich die Reinigung des Anthrazens mit sehr gutem Erfolge in der Weise ausführen läßt, daß man das mit einer dem Carbazolgehalte äquivalenten Menge Kalihydrat unter Rühren geschmolzene Anthrazen der Destillation im Vakuum unterwirft. Je höher das Vakuum ist, desto günstiger ist das Resultat.

Es wurde dann gefunden, daß es vorteilhaft ist, das abdestillierende Anthrazen sofort in einem auf 100 bis 200° erhitzten Lösungsmittel aufzufangen, in welchem es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich ist; hierdurch werden einerseits die Schwierigkeiten, welche die starke Sublimationsfähigkeit des Anthrazens seiner Destillation im Vakuum entgegenstellt, beseitigt, andererseits werden etwaige Bei-

mengungen, welche dem destillierten Anthrazen anhaften, auf diese Weise durch das Lösungsmittel zurückgehalten.

Als geeignete Lösungsmittel haben sich aromatische Basen, wie z. B. Anilin und seine Homologen, Pyridin- sowie Chinolinbasen, erwiesen, deren Verwendung zur Reinigung von Rohanthrazen an sich bereits bekannt ist. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich am zweckmäßigsten in der Weise, daß man das Anthrazen in das am Rückflußkühler siedende Lösungsmittel hineindestilliert und das nach dem Erkalten dieses Lösungsmittels auskristallisierte Anthrazen absaugt, mit geringen Mengen des Lösungsmittels nachwäscht und dann schließlich durch Waschen mit verdünnter Salzsäure die Reste der anhaftenden Basen entfernt.

Diese vorstehend angegebene Methode gestattet eine glatte Reinigung aller im Handel käuflichen Anthrazenarten beliebigen Gehalts und führt in einer einzigen Operation zu einem nahezu reinen Anthrazen. Die Methode bewährt sich auch bei der Trennung künstlich hergestellter Gemische aus Anthrazen und Carbazol selbst bei sehr hohem Carbazolgehalte. In allen Fällen erhält man 95 bis 96 pCt des zur Destillation angewendeten Rohanthrazens als Ware von 95 bis 98 pCt Reingehalt.

Bei den niedrigprozentigen Anthrazenarten des Handels mit 35 bis 42 pCt, welche meist flüssige Nebenbestandteile enthalten, ist es zweckmäßig, diese letzteren durch Waschen mit Naphtha zu entfernen, bevor man die Destillation mit Kalihydrat ausführt.

Beispiel 1.

300 Teile Anthrazen 98 prozentig und 700 Teile Carbazol gemischt werden mit 233 Teilen Kalihydrat unter Röhren geschmolzen. Nachdem das Reaktionswasser abdestilliert ist, wird schließlich das gesamte Anthrazen im Vakuum

von 25 mm bei 215 bis 240° überdestilliert in am Rückflußkühler siedendes Toluidin. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, erst mit Toluidin und dann mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen; es werden etwa 287 Teile Anthrazen von 98 pCt zurückerhalten. Das im Rückstande verbleibende Carbazolkalium wird mit Wasser zersetzt, die Ätzkalilösung vom Carbazol abfiltriert und eingedampft. Das so zurückgewonnene Ätzkali kann ohne weiteres wieder verwendet werden.

Beispiel 2.

1000 Teile Rohanthrazen 81 prozentig werden mit der nötigen Menge Ätzkali geschmolzen und dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, der Vakuumdestillation unterworfen. Man erhält 790 Teile Anthrazen von 98 pCt Reingehalt.

Beispiel 3.

2000 Teile Rohanthrazen 52 prozentig, mit Naphtha gewaschen, werden mit Ätzkali im Vakuum destilliert wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhält 840 Teile Anthrazen von 95 pCt Reingehalt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung hochprozentigen Anthrazens aus Rohanthrazen, darin bestehend, daß man das auf Zusatz von Ätzkali geschmolzene Rohanthrazen der Destillation im Vakuum unterwirft, das dabei übergehende Anthrazen in solche Lösungsmittel hineindestilliert, in denen Anthrazen bei erhöhter Temperatur leicht löslich ist, und nach dem Erkalten des Lösungsmittels das ausgeschiedene reine Anthrazen von den Mutterlauge trennt.

PATENTANMELDUNG Sch. 24456. Kl. 12 o.

DR. F. SCHOENBECK UND J. JAFFÉ IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäure, Nitroanthrachinon und Nitrodioxyanthrachinon aus Anthrazen.

Vom 8. Oktober 1905.

Ausgelegt den 26. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäure, Nitroanthrachinon und Nitrodioxyanthrachinon, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

1. zwecks Darstellung von Anthrachinonsulfosäure die Lösung von Anthrazen in konzentrierter Schwefelsäure oder
2. zwecks Darstellung von Nitroanthrachinon und Nitrodioxyanthrachinon die Lösung von

Anthrazen in einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure ohne Anwendung von Sauerstoffüberträgern der elektrolytischen Oxydation unterwirft.

Anthrazen soll in der 8fachen Menge Schwefelsäure (resp. salpetersäurehaltiger Schwefelsäure) suspendiert bzw. gelöst und mit Bleielektroden und Diaphragma zu Anthrachinon- β -sulfosäure resp. β -

Nitroalizarin elektrolytisch oxydiert werden, was wohl im ersten Falle eine vorhergehende Sulfurierung des Anthrazens voraussetzt. (Vergl. darüber D. R. P. 72226 B. III S. 195, 76280 B. IV S. 270).

Gleichfalls vom Anthrazen ausgehend, wollen A. Meyenberg und C. Weitzmann (E. P. 8744 vom 25. April 1905) durch trockene Chlorierung bei Gegenwart von PbO_2 bei 220–260° Tetra- und Hexachloranthrazene gewinnen, die mittelst Salpeterschwefelsäure zu Nitrodi- und -tetrachloranthrachinonen oxydiert werden sollen.

No. 157123. (F. 17124.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäure.

Zusatz zum Patente 149801 vom 28. Dezember 1902.

Vom 1. Januar 1903.

Ausgelegt den 8. August 1904. — Erteilt den 31. Oktober 1904.

Bekanntlich entstehen bei starkem Sulfieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure zwei isomere Anthrachinondisulfosäuren, die sogenannte α -(2·6) und β -(2·7)Disulfosäure.

Wie nun im Verlauf der im Hauptpatent niedergelegten Beobachtungen gefunden wurde, bilden sich bei starkem Sulfieren von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber oder dessen Verbindungen in glatter Weise Anthrachinon-1·5- und -1·8-disulfosäure, während die Bildung obiger sogenannter α - und β -Disulfosäuren oder anderer, Sulfogruppen in β -Stellung enthaltenden Sulfosäuren in nennenswerten Mengen nicht stattfindet. Die 1·5- und 1·8-Disulfosäure können sehr leicht voneinander getrennt werden und sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung anderer Anthrachinonderivate von großer technischer Wichtigkeit.

Zur Darstellung dieser α -Disulfosäuren wird das Verfahren des Hauptpatentes zweckmäßig in der Weise abgeändert, daß eine größere Schwefelsäureanhydridmenge zur Anwendung gelangt. Man kann jedoch auch mit geringeren Mengen Schwefelsäureanhydrid, wie sie z. B. im Hauptpatent verwendet werden, durch Verlängerung der Einwirkungsdauer und Erhöhung der Temperatur solche Mengen Disulfosäuren darstellen, daß auch so ihre technische Gewinnung ausführbar ist.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

100 Teile Anthrachinon werden mit 1 Teil Merkursulfat zerrieben, in 200 Teile Oleum von 44 pCt SO_3 -Gehalt eingetragen und die

Mischung langsam erhitzt. Bei etwa 130 bis 140° macht sich unter spontaner Temperatursteigerung eine Reaktion bemerkbar; durch geeignete Maßnahmen ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur 150 bis 160° nicht überschreitet. Man hält bei dieser Temperatur, bis eine in Wasser gegossene Probe eine vollkommen klare Lösung gibt und bis das freie Anhydrid ganz oder annähernd verschwunden ist.

Schon in der Hitze, während der Operation, scheidet sich die gebildete 1·5-Disulfosäure aus der Sulfierungsschmelze in gut ausgebildeten Kristallen ab. Man läßt auf etwa 50° abkühlen, vermischt die Schmelze mit 75 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und filtriert die abgeschiedene 1·5-Disulfosäure über Asbest od. dergl. ab. Durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Chlorkaliumlösung kristallisiert das Kaliumsalz der 1·5-Disulfosäure in Tafeln mit abgerundeten Ecken, welche sich teilweise zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigen, aus.

Die von der 1·5-Disulfosäure abfiltrierte Schwefelsäurelösung wird in Wasser gegossen und die heiße Lösung ebenfalls mit Chlorkalium versetzt. Hierbei kristallisiert das Kaliumsalz der 1·8-Disulfosäure in hellgelben Nadeln aus. Oder man vermischt die Schwefelsäurelösung mit etwa der gleichen Menge, wobei beim Erkalten die freie 1·8-Disulfosäure in Nadeln auskristallisiert.

Selbstverständlich kann man die Trennung der beiden Sulfosäuren auch in üblicher Weise durch fraktionierte Kristallisation ihrer Salze bewirken.

Die beiden Sulfosäuren sind durch ihre eben beschriebenen Kaliumsalze leicht zu unterscheiden. Außerdem können sie dadurch charak-

terisiert werden, daß sie beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak oder Monomethylamin als Endprodukt der Reaktion die betreffenden wohlcharakterisierten Diaminoanthrachinone bzw. die symmetrischen Dimethyldiaminoanthrachinone geben, wodurch auch die Konstitution der Säuren bewiesen ist.

Beispiel 2.

100 kg Anthrachinon werden mit 1 kg Merkursulfat innig gemengt und mit 120 kg Oleum von 20 pCt SO_3 -Gehalt unter Rühren etwa 6 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt. Die Masse wird hierauf mit 1400 l Wasser vermischt, das Ganze durchgekocht und von dem unangegriffenen Anthrachinon abfiltriert. Das Filtrat wird auf 80 bis 90° erhitzt und langsam mit 60 l einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt. Sobald sich das Kaliumsalz der Anthrachinon- α -monosulfosäure abgeschieden hat, filtriert man noch warm (60 bis 70°) von diesem ab und versetzt das Filtrat mit festem Chlorkalium bis zur annähernden Sättigung. Beim Erkalten scheidet sich dann eine Kristall-

masse ab, welche die Kaliumsalze der 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäure enthält. Durch fraktionierte Kristallisation können diese Säuren daraus isoliert und rein dargestellt werden.

Zum gleichen Resultate gelangt man auch, wenn man, statt von Anthrachinon selbst ausgehend, die im Hauptpatent beschriebene Anthrachinon- α -monosulfosäure bei Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen weiter sulfiert.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 149801 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung der 1·5- und der 1·8-Disulfosäuren des Anthrachinons die Behandlung von Anthrachinon bzw. Anthrachinon- α -monosulfosäure mit sulfierenden Agentien in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen unter Anwendung einer größeren Anhydridmenge oder einer anderen zur Erzeugung von Disulfosäuren üblichen Arbeitsweise fortführt.

No. 164292. (F. 17131.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren.

Vom 8. Januar 1903.

Ausgelegt den 5. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Behandelt man α -Nitroanthrachinone mit schwefligsauren Salzen, so wird die Nitrogruppe leicht gegen die Sulfogruppe ausgetauscht, und man gelangt so zu den entsprechenden Anthrachinon- α -sulfosäuren. Diese bis jetzt in der Anthrachinonreihe noch nicht beobachtete Reaktion geht leicht vor sich, und es genügt z. B. schon, die Nitroanthrachinone (am besten in Pastenform) mit Lösungen von Sulfiten auf Wasserbadtemperatur zu erhitzen. Dieses neue Verfahren verläuft also wesentlich anders wie das des erloschenen Patentes 78772, nach dessen Angaben durch Einwirkung von Bisulfiten auf Nitroanthrachinon Nitroaminoanthrachinone entstehen.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele ausführlicher erläutert:

Beispiel 1.

10 kg α -Nitroanthrachinon in Teigform werden mit 500 l Wasser und 50 kg Natriumsulfit 24 bis 48 Stunden gekocht. Man filtriert hierauf von unverändertem Nitroanthrachinon ab

und versetzt mit Salzsäure und Chlorkalium, worauf beim Erkalten das anthrachinon- α -sulfosaure Kalium (Patent 149801) auskristallisiert.

Beispiel 2.

25 kg 1·8-Dinitroanthrachinon in Teigform werden mit 1500 l Wasser und 150 kg kristallisiertem Natriumsulfit so lange gekocht, bis das Nitroanthrachinon vollständig oder der Hauptmenge nach in Lösung gegangen ist. Man filtriert nun vom unveränderten Ausgangsmaterial ab und läßt erkalten, worauf sich die 1·8-Anthrachinondisulfosäure nach zwölfstündigem Stehen oder nach dem Aussalzen mit Chlorkalium in Kristallen abscheidet. Sie läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser und Ausfällen mit Chlorkalium reinigen und ist identisch mit der in der Patentschrift 157123 beschriebenen 1·8-Anthrachinondisulfosäure.

Beispiel 3.

10 kg 1·8-Dinitroanthrachinon in Teigform werden mit 500 l Wasser und 50 kg

Kaliumsulfid 12 bis 24 Stunden gekocht. Man filtriert nun vom unangegriffenen Dinitroanthrachinon ab und versetzt mit Salzsäure und Chlorkalium, worauf sich das 1·8-anthrachinondisulfosaure Kalium abscheidet, welches durch Umkristallisieren rein erhalten werden kann.

Beispiel 4.

10 kg 1·8-Dinitroanthrachinon in Teigform werden etwa 2 bis 3 Tage mit 1000 l Wasser und 100 kg Magnesiumsulfid gekocht, bis an einer Probe die Bildung einer genügenden Menge Anthrachinon-1·8-disulfosaure festgestellt werden kann. Man saugt nun heiß ab,

säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorkalium aus.

Ganz analog verläuft die Reaktion, wenn man an Stelle des 1·8-Dinitroanthrachinons oder des α -Nitroanthrachinons das 1·5-Dinitroanthrachinon mit Sulfiten behandelt. Man erhält auf diese Weise die in der Patentschrift 157123 beschriebene 1·5-Anthrachinondisulfosaure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Nitroanthrachinone mit wäßrigen Lösungen von Sulfiten erhitzt.

No. 167169. (F. 17920.) KL. 12o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren.

Zusatz zum Patente 164292 vom 8. Januar 1903.

Vom 23. August 1903.

Ausgelegt den 11. September 1905. — Erteilt den 27. November 1905.

Ebenso wie bei den gemäß dem Hauptpatent verwendeten α -Nitroanthrachinonen lassen sich auch in den α -Nitroanthrachinonsulfosäuren und im α -Nitroalizarin durch Behandlung mit Sulfiten die α -Nitrogruppen in Sulfogruppen überführen. Es üben also die in diesen Verbindungen enthaltenen negativen Gruppen bei der beschriebenen Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren einen schädlichen Einfluß nicht aus.

Beispiel 1.

10 kg α -Nitroalizarin werden mit 300 l Wasser und 100 kg kristallisiertem Natriumsulfid auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Brei von haarfeinen Nadeln. Man saugt nun ab, löst den Niederschlag heiß in verdünnter Natronlauge und säuert mit verdünnter Salzsäure an, worauf sich, eventuell nach dem Erkalten, das Natronsalz der Alizarin- α -sulfosaure in gelbroten Kristallen abscheidet. Diese ist identisch mit der von Perger (Journal für praktische Chemie [2] 18, 174) beschriebenen Alizarinpurpursulfosaure.

Beispiel 2.

10 kg 1-Nitro-6-anthrachinonsulfosaure (so genannte α -Nitroanthrachinonsulfosaure Claus, Berichte 15, S. 1515) werden mit 90 l Wasser

und 15 kg kristallisiertem Natriumsulfid unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa zweistündigem Erwärmen läßt man erkalten, worauf sich das Natronsalz der 1·6-Anthrachinondisulfosaure in Nadeln abscheidet. Die 1·6-Anthrachinonsulfosaure läßt sich bei geeignetem Verschmelzen mit Natron in Flavopurpurin überführen, wodurch ihre Konstitution erwiesen ist.

Beispiel 3.

10 kg des Natriumsalzes der 1·5-Nitroanthrachinonsulfosaure, welche durch Nitrieren der Anthrachinon- α -sulfosaure und Trennung des so erhaltenen Produktes von der gleichzeitig entstandenen 1·8-Nitroanthrachinonsulfosaure erhalten werden kann, werden mit 10 kg kristallisiertem Natriumsulfid und 250 kg Wasser unter Rühren so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Schwefelnatrium keine Grüntfärbung mehr zeigt. Durch Versetzen des abgekühlten Gemisches mit Kochsalz wird die 1·5-Anthrachinondisulfosaure gefällt. Diese ist identisch mit der gemäß Patent 157123, Kl. 12, erhältlichen 1·5-Anthrachinondisulfosaure.

Vollständig analog verläuft die Reaktion, wenn man an Stelle der obenerwähnten α -Nitroanthrachinonsulfosaure andere α -Nitroanthrachinonsulfosäuren verwendet; so erhält man z. B. aus der obenerwähnten 1·8-Nitroanthrachinonsulfosaure die bekannte 1·8-Anthra-

chinondisulfosäure (Patent 157123, Kl. 12), aus der 1·7-Nitroanthrachinonsulfosäure (β -Nitroanthrachinonsulfosäure von Claus, Berichte 15, S. 1516) die 1·7-Anthrachinondisulfosäure, welche durch Ersatz der Sulfogruppen gegen die Hydroxylgruppe in 1·7-Dioxyanthrachinon übergeführt werden konnte, wodurch ihre Konstitution erwiesen ist.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 164292, Kl. 12 o, geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthrachinon- α -sulfosäuren, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten α -Nitroanthrachinone hier α -Nitroanthrachinonsulfosäuren oder α -Nitroalizarin mit Sulfiten behandelt.

No. 170329. (W. 21371.) Kl. 12 o.

R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und -trisulfosäuren.

Vom 6. November 1903.

Ausgelegt den 21. Dezember 1905. — Erteilt den 12. März 1906.

Unterwirft man das anthrachinon- α -monosulfosaure Kali der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, so entstehen die 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäuren (franz. Patent 332709, amer. Patent 742910). Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn die Anthrachinon- α -monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber sulfiert wird. Es entsteht alsdann hauptsächlich die wertvolle 1·7-Disulfosäure neben 1·6-Disulfosäure und außerdem größere Mengen der Konstitution nach noch nicht erforschter Anthrachinontrisulfosäuren. Dieses Verhalten der α -Monosulfosäure war durchaus nicht vorauszu sehen. Besonders überraschend erscheint hierbei die Bildung von Trisulfosäuren, welche in der Anthrachinonreihe bis jetzt überhaupt nicht dargestellt worden sind. Die gewöhnliche β -Monosulfosäure der Anthrachinonreihe geht beim weiteren Sulfieren bekanntlich in die 2·6- und 2·7-Disulfosäuren über, welche beiden ihrerseits ohne Anwesenheit von Quecksilber der energischeren Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unterworfen, nicht in Trisulfosäuren übergehen, sondern zerstört werden. Durch Verschmelzen des durch Sulfieren von Anthrachinon- α -monosulfosäure in Abwesenheit von Quecksilber erhaltenen Sulfosäurengemenges mit Kalkmilch unter Druck, auf Zusatz von Chlorcalcium und Salpeter nach dem Verfahren der franz. Patentschrift 336938 erhält man das Gemenge von 1·7- und 1·6-Dioxyanthrachinonen neben etwa 25 pCt Dioxyanthrachinonmonosulfosäure, welche als wasserlöslich leicht von dem wasserunlöslichen Dioxyanthrachinon getrennt und ausgesalzen werden kann. Das Bariumsalz dieser Dioxyanthrachinonmonosulfosäure kristallisiert aus heißem Wasser in schönen orangenen Nadeln mit 2 Mol. Kristall-

wasser. Die bei 170 bis 190° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 42,96, II. 43,34 pCt G; I. 2,03, II. 2,09 pCt H; I. 17,93, II. 17,53 pCt Ba und 8,36 pCt S.

Berechnet für $C_{28}H_{14}O_{14}S_2Ba$ 43,32 pCt C; 1,82 pCt H; 17,72 pCt Ba; 8,27 pCt S.

Diese neue Dioxyanthrachinonmonosulfosäure stellt einen die vorchromierte Wolle echt feurig rotviolett färbenden Farbstoff dar.

Die beiden Dioxyanthrachinone 1·7 und 1·6 lassen sich leicht durch Ausziehen mit heißem Kalkwasser trennen, worin das 1·6-Dioxyanthrachinon leicht löslich ist.

Beispiel 1.

50 Teile anthrachinon- α -monosulfosaures Kali und 100 Teile rauchende Schwefelsäure von 40 pCt freiem Anhydrid werden längere Zeit auf 160 bis 180° erhitzt. Die Masse ist nach dem Erkalten dünnflüssig. Nach dem Lösen in Wasser und Entfernen der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk werden die Kalksalze der gebildeten Sulfosäuren zur Trockne gebracht und stellen so ein ziegelrotes Pulver dar.

Das so erhaltene Gemenge der Calciumsalze ist in Wasser äußerst löslich. Durch aufeinanderfolgendes Lösen in heißem Wasser, Einengen der Mutterlauge und Auskristallisierenlassen unter Zusatz von etwas Alkohol gelingt es, in der mittleren Fraktion den anthrachinontrisulfosauren Kalk zu isolieren. Die Elementaranalyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_{28}H_{10}S_6O_{22}Ca_3$.
32,95 pCt C	33,25
1,23 „ H	1,00
11,88 „ Ca	11,78.

Zeit auf 160 bis 180° erhitzt. Die Masse ist nach dem Erkalten ebenfalls dünnflüssig. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie im Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-di- und trisulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die anthrachinon- α -monosulfosauren Salze mit rauchender Schwefelsäure in Abwesenheit von Quecksilber behandelt.

Beispiel 2.

40 Teile Anthrachinon- α -monosulfosäure und 100 Teile Oleum von 38 pCt freiem Anhydrid werden gerade wie im Beispiel 1 längere

PATENTANMELDUNG W. 24756. KL. 12 o.

R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonpolysulfosäuren aus Anthrachinon oder Anthrachinonsulfosäuren durch Sulfurieren in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen.

Vom 5. Mai 1903.

Ausgelegt den 30. Juli 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonpolysulfosäuren aus Anthrachinon oder Anthrachinonsulfosäuren durch Sulfurieren in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

1. die Salze von Anthrachinon- β -sulfosäure als Ausgangsmaterialien beim Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen verwendet oder
2. beim Sulfurieren von Anthrachinon mit

rauchender Schwefelsäure, Merkurisulfat als Zusatz verwendet.

Die Sulfurierung wird durch Erhitzen von β -Anthrachinonsulfosaurem Natron mit $1\frac{1}{2}$ Teil rauchender Schwefelsäure (von 40% SO_3) unter Zusatz von 1,5% Quecksilbersulfat bei 160° durchgeführt und gibt ein untrennbares Gemisch leicht löslicher Disulfosäuren, die beim Erhitzen mit Kalk unter Druck angeblich 1·7- und daneben 1·6-Dioxyanthrachinon liefern sollen. Durch einen Vergleich mit reiner nach D. R. P. 145188 (B. VII S. 189) dargestellte 1·6-Verbindung konnten jedoch O. Frobenius und E. Hepp (Ber. 40, 1048) zeigen, daß hier Isoanthraflavinsäure vorliegt, so daß die Sulfurierung zum Teil wenigstens nicht in der erwarteten Richtung verläuft.

PATENTANMELDUNG W. 23786. KL. 12 o.

R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren.

Vom 5. November 1903.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 12. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren durch Behandeln von Anthrachinon oder anthrachinonsulfosauren Salzen mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, dadurch gekennzeichnet, daß das

Quecksilber in größeren, einige Prozente vom Ausgangsmaterial betragenden Mengen zur Anwendung gelangt, zum Zwecke, leicht lösliche von 1·5 und 1·8 Anthrachinondisulfosäuren verschiedene Sulfosäuren zu gewinnen.

PATENTANMELDUNG W. 23785. KL. 22 b.
R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Alizarins und des Anthraflavins.

Zusatz zur Anmerkung W. 24756.

Vom 5. Mai 1903.

Ausgelegt den 8. November 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Alizarins und der Anthraflavinsäure, darin bestehend, daß man diese Verbindungen nach dem Verfahren der Anmeldung W. 24756 IV/120

mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber behandelt.

A. P. 826509, 826510 vom 17. Juli 1906. Vergl. D. R. P. 160104.

No. 164293. (F. 17153.) KL. 12 o. **FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.**

Verfahren zur Darstellung von 1·5- und 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäure.

Vom 18. Januar 1903.

Ausgelegt den 18. Mai 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Behandelt man die gemäß Patent 149801 erhältliche Anthrachinon- α -sulfosäure mit nitrierenden Mitteln, so erhält man die bisher nicht bekannten 1·5- und 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäuren. Sie oder ihre Salze können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht getrennt werden und sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung neuer Anthrachinonderivate und Farbstoffe (wie z. B. 1·5- und 1·8-Amino-, Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonsulfosäuren) von großem technischen Wert.

Beispiel 1.

100 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden in 750 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und unter Rühren 50 kg Salpetersäure von 45¹/₂° Bé. einlaufen gelassen, wobei die Temperatur von selbst steigt. Man erwärmt nun auf 80 bis 90°, wobei die gebildete 1·5-Nitrosulfosäure sich in schönen Kristallen abscheidet. Man läßt 6 bis 8 Stunden bei dieser Temperatur rühren, kühlt ab und saugt die abgeschiedene 1·5-Nitrosulfosäure über Asbest ab. Der Filtrerrückstand wird in heißem Wasser gelöst und durch Abkühlen die reine 1·5-Nitroanthrachinonsulfosäure auskristallisieren gelassen, oder man versetzt die heiße Lösung mit Kochsalz oder Chlorkaliumlösung, wobei sich das ebenfalls schön kristallisierende Natrium- bzw. Kaliumsalz je nach der Konzentration schon in der Hitze oder beim Erkalten abscheidet.

Die von der 1·5-Nitrosulfosäure abfiltrierte Schwefelsäurelösung wird entweder mit 100 l Wasser versetzt oder in 1200 bis 1500 l Wasser

gegossen. In beiden Fällen scheidet sich dann beim Erkalten und Stehenlassen die neben der 1·5-Säure gebildete 1·8-Nitrosulfosäure schön kristallisiert aus. Sie wird abfiltriert und durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Chlorkalium oder Chlornatrium in ihr Kalium- bzw. Natriumsalz übergeführt.

Die beiden Säuren können durch die Kristallform ihrer Salze unterschieden werden, so z. B. kristallisiert das Kaliumsalz der reinen 1·5-Säure in scharf begrenzten Tafeln, dasjenige der 1·8-Säure in Nadeln.

Sie können aber auch durch ihre Umwandlungsprodukte charakterisiert bzw. unterschieden werden. So erhält man z. B. durch schwaches Erwärmen mit wäßriger Methylaminlösung durch Austausch der Nitrogruppen die 1·5- bzw. 1·8-Methylaminoanthrachinonsulfosäuren.

Die Eigenschaften der 1·5- bzw. 1·8-Methylaminoanthrachinonsulfosäuren sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Methylaminoanthrachinonsulfosäure	1·5	1·8
Lösung in H ₂ O	blautichig rot	blautichig rot
konz. H ₂ SO ₄	schwach gelblich	schwach gelblich
45 Prozent Oleum	rot	violettrot
Eisessig	rot	rot

Erhitzt man die 1·5- und 1·8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure mit Methylamin auf 150 bis 160°, so erhält man das sehr charakteristische symmetrische 1·5- bzw. 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon, wodurch gleichzeitig die Konstitution der neuen Nitrosulfosäuren bewiesen ist.

Statt in Schwefelsäure kann man beispielsweise auch in hochprozentiger Salpetersäure allein oder in Salpetersäuremonohydrat nitrieren, wie in folgendem Beispiel erläutert wird.

Beispiel 2.

40 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden in 100 kg Salpetersäure von

48° Bé. eingetragen und das Ganze unter Rühren 10 Stunden lang auf 80 bis 90° erwärmt. Man versetzt hierauf mit 5 bis 10 kg Wasser und läßt erkalten, wobei sich die 1·5-Nitroanthrachinonsulfosäure abscheidet. Sie wird abfiltriert und aus dem Filtrat durch weiteren Wasserzusatz die 1·8-Nitrosulfosäure abgeschieden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·5- und 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäure, darin bestehend, daß man Anthrachinon- α -sulfosäure mit nitrierenden Agentien behandelt.

No. 160104. (F. 18190.) Kl. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten.

Vom 14. November 1903.

Ausgelegt den 2. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

Gemäß den Patenten 149801, Kl. 12 und 157123, Kl. 12, kann man durch Behandeln von Anthrachinon oder Anthrachinon- α -sulfosäure mit Sulfierungsmitteln in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen α -Sulfogruppen in den Anthrachinonkern einführen.

Es wurde gefunden, daß man andererseits aus Anthrachinon- α -sulfosäure und deren Derivaten α -Sulfogruppen abspalten kann, wenn man diese Sulfosäuren bei Gegenwart von Quecksilber oder dessen Salzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt, während in den meisten Fällen ohne die Gegenwart von Quecksilberverbindungen diese Abspaltung nicht oder nur unvollkommen gelingt.

Das neue Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

10 kg anthrachinon- α -sulfosaures Kali werden mit 100 kg Schwefelsäure von 60° Bé. und 0,5 kg Mercurosulfat auf 190 bis 200° erwärmt. Schon nach kurzer Zeit ist die Abspaltung der Sulfogruppe eingetreten. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser, wobei sich das Anthrachinon als gelblich-weißer Niederschlag abscheidet.

Beispiel 2.

10 kg 1·5-anthrachinondisulfosaures Kali werden mit 0,5 kg Quecksilber und 200 kg Schwefelsäure von 60° Bé. 2 bis 3 Stunden

auf 180 bis 190° erwärmt. Man gießt nach dem Erkalten in Wasser und scheidet so das Anthrachinon ab.

Beispiel 3.

10 kg 1·8-anthrachinondisulfosaures Kali werden mit 200 kg Schwefelsäure von 60° Bé. und 0,5 kg Mercurosulfat auf 180 bis 190° erwärmt. Nach etwa einer Stunde läßt man erkalten und gießt in Wasser, um das gebildete Anthrachinon abzuscheiden.

Beispiel 4.

10 kg 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäure werden mit 200 kg 50 prozentiger Schwefelsäure und 0,5 kg Quecksilberoxyd im geschlossenen Gefäß auf 190 bis 200° erwärmt. Wenn eine herausgenommene Probe in heißem Wasser einen unlöslichen Rückstand zurückläßt, läßt man erkalten, wobei sich das gebildete α -Nitroanthrachinon in reiner Form kristallisiert abscheidet.

Beispiel 5.

10 kg 1·5-amidoanthrachinonsulfosaures Natron werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und 0,5 kg Quecksilberoxyd auf 190 bis 200° erwärmt. Sobald eine herausgenommene Probe die Bildung genügender Mengen von in heißem Wasser unlöslichem α -Amidoanthrachinon zeigt, läßt man erkalten und isoliert das gebildete α -Amidoanthrachinon in bekannter Weise.

Beispiel 6.

10 kg purpurin- α -sulfosaures Natron (Patent 155045, Kl. 22) werden mit 200 kg Schwefelsäure von 63° Bé., 5 kg Borsäure und 0,5 kg Quecksilberoxyd 3 Stunden auf 190° erwärmt. Man läßt nun erkalten und gießt in Wasser, wobei sich das Purpurin in schönen roten Flocken abscheidet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man zwecks Abspaltung von α -Sulfogruppen Anthrachinon- α -sulfosäuren und deren Derivate bei Gegenwart von Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt.

No. 186526. (B. 36481.) Kl. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Alizarin.

Vom 23. Februar 1904.

Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 16. Mai 1907.

Zur Umwandlung des Anthrachinons in Alizarin stellt man in der Technik bekanntlich zunächst die Sulfosäure des ersteren dar und führt diese durch Verschmelzen mit kaustischen Alkalien in Gegenwart von Oxydationsmitteln in den Farbstoff über. Im Schmelzprozeß findet einerseits Ersatz der SO_3H -Gruppe durch Hydroxyl, andererseits direkte Oxydation statt. Da die Sulfierung des Anthrachinons, selbst unter den für die Entstehung der Monosulfosäure günstigsten Bedingungen (z. B. Überschuß von Anthrachinon), stets teilweise weitergeht und neben Monosulfosäure gewisse Mengen Disulfosäure liefert, so erhält man entweder, bei Verwendung des rohen Sulfierungsproduktes, ein mit Trioxyanthrachinonen vermisches und durch diese in der Nuance erheblich beeinflusstes Alizarin, oder aber man muß zur Darstellung des reinen Farbstoffes vor der Schmelze eine Trennung des Sulfosäuregemisches vornehmen.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anthrachinon mit festem Ätzkali hat Wartha (1870, Berichte 3, S. 545), nachdem der Alkohol verdunstet war, die Bildung von Alizarin beobachtet. Graebe und Liebermann (1871, Ann. 160, S. 129) gelang es jedoch trotz öfters wiederholter Versuche nicht, die von Wartha gemachten Angaben zu bestätigen. Brönnner und Gutzkow geben in dem englischen Patent 1642 aus dem Jahre 1869 an, daß beim Schmelzen von Anthrachinon mit Alkali ein Farbstoff entstehe; von diesem wird jedoch in Auerbach, „Das Anthrazen und seine Derivate“ vom Jahre 1880, angegeben, daß es noch nicht einmal festgestellt sei, ob er wirklich aus Alizarin bestand. In der Tat werden beim Erhitzen von Anthrachinon mit Alkali allein nur relativ geringe Mengen von Alizarin gebildet.

Es hat sich nun gezeigt, daß man das Anthrachinon in außerordentlich einfacher und

verhältnismäßig glatter Weise direkt in Alizarin überführen kann, wenn man dasselbe mit sehr konzentriertem, wäßrigem Alkali unter Zusatz oxydierender Körper erhitzt. Als solche hierzu geeignete Sauerstoff abgebende Verbindungen nennen wir unter anderem chlorsaures Alkali, salpetersaures Alkali, Natriumchromat usw.

Selbst der Zusatz von nur schwach oxydierenden Körpern, wie Quecksilberoxyd oder Eisenoxyd, hat eine merkliche Steigerung der Ausbeute zur Folge; doch führen diese Substanzen nicht zu technisch besonders wichtigen Resultaten.

Gegenüber dem bisherigen Verfahren zur Darstellung des Alizarins ist durch das vorliegende ein bedeutender technischer Fortschritt erreicht, insofern es die vorherige Umwandlung des Anthrachinons in seine Sulfosäure überflüssig macht; das entstehende Alizarin enthält keinerlei Nebenprodukte, sondern ist von außerordentlicher Reinheit und liefert dementsprechend hervorragend schöne blautichige Nuancen.

Beispiel:

In 100 kg Wasser werden 20 bis 30 kg chlorsaures Natron gelöst, dann 300 kg Alkali (kaustische Soda, kaustisches Kali) zugegeben; zum Schluß 100 kg Anthrachinon eingerührt. Diesen Brei erhitzt man in einem offenen Rührkessel im Ölbad oder in einer Rührkanone im Ölbad auf etwa 200°, bis das Oxydationsmittel verbraucht ist. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst und gebildetes Oxyanthranol durch Einblasen von Luft in Anthrachinon zurückverwandelt. Man fällt dann das Alizarin mit Kalkmilch und filtriert. Das Filtrat enthält geringe Mengen Benzoesäure.

Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt, der Rückstand von der Chlorcalciumlösung filtriert und endlich das Alizarin mit verdünnter Natronlauge vom Anthrachinon getrennt.

In obigem Beispiel kann man mit ähnlichem Erfolg an Stelle des chlorsauren Natriums andere Sauerstoff abgebende Körper anwenden, z. B. die Superoxyde des Natriums, Baryums, Mangans, Bleies, Beioxyd usw.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur direkten Überführung von

Anthrachinon in Alizarin, darin bestehend, daß man ersteres mit Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt.

E. P. 7398 vom 28. März 1904. Fr. P. 344680 vom 8. Juli 1904.

No. 172642. (F. 17473.) Kl. 12 q. **FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.**

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon.

Vom 12. April 1903.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Die zum ersten Male nach dem Verfahren der Patentschrift 149801, Kl. 12 o zugänglich gewordene Anthrachinon- α -monosulfosäure unterscheidet sich, wie gefunden wurde, in ihrem Verhalten bei der Verschmelzung mit konzentrierten Ätzalkalien grundsätzlich von der isomeren Anthrachinon- β -monosulfosäure. Während letztere bekanntlich hierbei unter Austausch der Sulfogruppe gegen Hydroxyl und Eintritt einer weiteren Hydroxylgruppe glatt Alizarin liefert, ein Verfahren, das bekanntlich schon seit Jahrzehnten im größten Maßstabe in der Technik zur Ausführung gelangt, wird, wie festgestellt wurde, die Anthrachinon- α -sulfosäure bei analoger Behandlung mehr oder weniger vollständig aufgespalten unter Bildung von Sulfobenzoesäure bezw. m-Oxybenzoesäure usw. Es besteht also keine Möglichkeit, nach diesem Verschmelzverfahren etwa durch Austausch der α -Sulfogruppe gegen Hydroxyl zu dem bekanntlich technisch sehr wichtigen Erythrooxyanthrachinon (vergl. z. B. die Patentschriften 127439, 127532, 141296, 142154) zu gelangen. An sich würde die Möglichkeit, auf diesem einfachen Wege diesen Körper darzustellen, von großer technischer Bedeutung sein. Denn dieses Produkt konnte bekanntlich bisher nur auf umständlichem und kostspieligem Wege erhalten werden, nämlich durch Kondensation von Phthalsäure mit Phenol oder von Benzoesäure mit m-Oxybenzoesäure, wobei die Ausbeuten außerordentlich schlecht sind und nebenher das 2-Oxyanthrachinon in verhältnismäßig reichlicher Menge entsteht, oder durch Mononitrieren von Anthrachinon, Reduktion des Mononitroanthrachinons, Diazotieren des entstandenen Aminochinons und Umkochen der so gebildeten Diazoverbindung, also auf einem langen und umständlichen Wege.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das es ermöglicht, die Anthrachinon- α -sulfosäure in das Erythrooxyanthrachinon überzuführen.

Das Verfahren besteht darin, daß man, statt die konzentrierten Alkalischmelzen anzuwenden, wie sie bei der Alizarindarstellung üblich sind, verdünnte Ätzalkalien anwendet oder die α -Sulfosäure mit Erdalkalien verschmilzt. Auch kann man Gemische von Erdalkalien und Ätzalkalien zur Anwendung bringen. Arbeitet man in dieser Weise, so wird, wie gefunden wurde, die sonst stets eintretende Aufspaltung des Anthrachinonmoleküls vermieden, und man erhält das Erythrooxyanthrachinon leicht in vorzüglicher Ausbeute.

Beispiel 1.

25 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit einer Lösung von 3 kg festem Ätznatron in 800 l Wasser im Rührwerksautoklaven 15 Stunden auf 150° erhitzt. Die auf 100° abgekühlte Schmelze wird dann siedend mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das gebildete Erythroanthrachinon ganz rein in Form hellgelber Nadelchen abscheidet, welche abfiltriert und gewaschen werden.

Beispiel 2.

100 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit einer Lösung von 100 kg festem Ätznatron in 700 l Wasser im Rührwerksautoklaven 12 Stunden auf 145° erhitzt. Die auf 100° abgekühlte Schmelze wird dann siedend mit Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Erythrooxyanthrachinon abfiltriert und ausgewaschen.

Beispiel 3.

25 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit 18 kg Ätzkalk und 400 l Wasser 3 bis 4 Stunden im Rührwerksautoklaven auf 190° erhitzt. Die alsdann mit Salzsäure zersetzte Schmelze liefert Erythrooxy-

anthrachinon in vorzüglicher Reinheit und quantitativer Ausbeute.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon, darin bestehend, daß man Anthrachinon- α -monosulfosäure bezw. deren Salze mit verdünnten Alkalien oder mit Erdalkalien bezw. mit Gemischen von Alkalien und Erdalkalien erhitzt.

Fr. P. 336867 vom 17. Januar 1905 (enthält gleichzeitig die Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin aus 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäuren; vergl. hierzu A. P. 765637, 765201 vom 10. Dezember 1903, R. Schmidt und Tust sowie A. P. 778670 vom 29. Dezember 1903, Ilinsky). Das Verfahren wurde — auf Anthrachinon- β -sulfosäuren — zuerst im D. R. P. 106505 B. V S. 275 angewendet.

Das an vorstehendes Patent sich anschließende D. R. P. 170108, in welchem die analoge Darstellung von Anthrarufin aus 1·5-Anthrachinondisulfosäure beschrieben wird, ist im Nachtrag wiedergegeben.

No. 167461. (F. 19591.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates.

Vom 10. Dezember 1904.

Ausgelegt den 28. September 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Nach den vorhandenen Literaturangaben (vergl. Ber. 7 [1874], S. 972; Ber. 15 [1882], S. 1793) liefert Erythrooxyanthrachinon beim Schmelzen mit Kali Alizarin.

Es wurde nun gefunden, daß diese Angabe so weit zutrifft, als sich bei dieser Reaktion wohl eine gewisse Menge Alizarin bildet. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht jedoch in sehr guter Ausbeute ein bisher nirgends beschriebener, wohl charakterisierter Körper mit sehr bemerkenswerten Eigenschaften. Über seine Natur können zurzeit noch keine bestimmten Angaben gemacht werden. Seine außerordentlich schwere Löslichkeit macht es wahrscheinlich, daß er durch Verkettung von 2 Molekülen Erythrooxyanthrachinon entstanden ist, und seine Fähigkeit, mit Alkalien Salze zu bilden, läßt auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe schließen.

Der neue, äußerst beständige Körper läßt sich den mannigfachsten Reaktionen (Sulfieren, Nitrieren, Hydroxylieren) unterwerfen und bildet somit ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung neuer Farbstoffe.

Zu seiner Darstellung wird Erythrooxyanthrachinon mit Ätzkali oder einem Gemenge von Ätzkali und Ätznatron in üblicher Weise verschmolzen. Da der neue Körper sowohl in freiem Zustande als auch in Form seiner Alkalisalze äußerst schwer löslich ist, so ist seine Trennung von mitentstandenen Alizarin sehr leicht ausführbar.

Beispiel 1.

200 Teile Ätzkali werden mit 50 Teilen Wasser zum Schmelzen erhitzt; hierauf werden 30 Teile fein verteiltes Erythrooxyanthrachinon eingetragen und das Gemisch bei 200 bis 260°

so lange verschmolzen, bis kein unverändertes Erythrooxyanthrachinon mehr nachweisbar ist. Man verdünnt dann die Schmelze mit 3000 Teilen Wasser, kocht bei Luftzutritt so lange, bis die vorhandene Leukoverbindung des gebildeten Alizarins zu diesem oxydiert ist, filtriert den wahrscheinlich als Kaliumverbindung abgetrennten neuen Körper ab und wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der Rückstand wird dann mit verdünnter Mineralsäure angeschlämmt, wieder filtriert und neutral gewaschen. Man erhält so den neuen Körper schon im Zustande großer Reinheit in Gestalt eines bräunlich-gelben kristallinen Pulvers.

Man kann den neuen Körper auch in der Weise isolieren, daß man die in Wasser gelöste Schmelze ansäuert und aus dem erhaltenen Niederschlag das Alizarin durch Extrahieren mit Alkohol, Eisessig, Aceton usw. entfernt.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von 130 Teilen Ätzkali und 76 Teilen Ätznatron wird eben zum Schmelzen erhitzt und hierauf 30 Teile Erythrooxyanthrachinon eingetragen. Man erhitzt dann auf 230°, bis alles Erythrooxyanthrachinon verschwunden ist, und arbeitet die Schmelze, wie in Beispiel 1 angegeben, auf.

Der so erhaltene neue Körper ist in Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Aus siedendem Methylphenylamin kristallisiert er in langen goldgelben Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen mit braunroter Farbe, welche durch Borsäure kaum verändert wird. Im kristallisierten Zustande ist die Substanz in Alkalien so gut wie unlöslich; der

amorphe Körper, wie er z. B. durch Eingießen seiner Schwefelsäurelösung in Wasser erhalten wird, gibt beim Kochen mit Natronlauge ein so gut wie unlösliches, kristallisiertes, dunkler gefärbtes Natronsalz. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge erhält man eine in Alkalien leichter lösliche Leukoverbindung.

Der Analyse zufolge ist der Körper aus 2 Molekülen Erythrooxyanthrachinon durch Austritt bezw. Wegoxydation von je 1 Atom Wasserstoff entstanden.

Berechnet für $C_{28}H_{14}O_6$:

Kohlenstoff . . . 75,33 pCt,
Wasserstoff . . . 3,13 „ .

Gefunden:

Kohlenstoff . . . 75,15 und 75,34 pCt,
Wasserstoff . . . 3,32 und 3,24 „ .

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon mit Ätzkali oder einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron verschmilzt und aus den erhaltenen Schmelzprodukten das vorhandene Alizarin entfernt.

No. 156762. (F. 17979.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern.

Vom 8. September 1903.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 17. Oktober 1904.

Läßt man auf α -Anthrachinonsulfosäuren Methylalkohol in Gegenwart von Ätzalkalien einwirken, so werden, wie gefunden wurde, die Sulfogruppen gegen die Alkoxygruppen ausgetauscht. Man gelangt so auf sehr einfache Weise zu den Alkyläthern der α -Oxyanthrachinone. Dieses Verfahren ist somit geeignet, diejenigen Verfahren mit Vorteil zu ersetzen, welche, von den analogen Nitroanthrachinonderivaten ausgehend, unter Ersatz der Nitrogruppen durch Methoxyle zu Anthrachinonmethyläthern führen.

Beispiel 1.

20 kg anthrachinon- α -sulfosaures Kali werden mit 250 l Methylalkohol und 25 kg Ätznatron so lange gekocht, bis die Anthrachinon- α -sulfosäure zum größten Teil verschwunden ist. Man gießt nun in Wasser, saugt ab und wäscht zur Entfernung von unangegriffener Anthrachinon- α -sulfosäure mit heißem Wasser aus, worauf man den Erythrooxyanthrachinonäther in sehr reiner Form erhält.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von 20 kg 1·8-anthrachinon-disulfosaurem Kali, 20 kg Ätznatron, 200 kg Methylalkohol wird 72 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man gießt nun in Wasser,

wobei sich der Chrysazindimethyläther in feinen Flocken abscheidet. Nachdem man mit heißem Wasser ausgewaschen hat, um etwa noch vorhandene unveränderte Sulfosäure zu entfernen, ist der Äther fast rein. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ihn rein in Form von hellgelben Nadeln.

Beispiel 3.

Man kocht ein Gemisch von 20 kg 1·5-anthrachinondisulfosaurem Natron, 50 l 30-prozentiger Natronlauge, 200 l Methylalkohol 72 Stunden am Rückflußkühler. Durch Eingießen in Wasser wird der Anthrarufindimethyläther in hellgelben Flocken abgeschieden; durch Auswaschen, Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol erhält man denselben rein in schönen hellgelben Nadeln.

Patent-Anspruch:

Verfahren, um in Anthrachinon- α -sulfosäuren die α -Sulfogruppen durch die Methoxygruppe zu ersetzen, darin bestehend, daß man Anthrachinon- α -sulfosäuren mit Methylalkohol bei Gegenwart von Ätzalkalien in der Wärme behandelt.

Für eine eventuelle technische Ausbeutung dürften die erzielbaren Ausbeuten zu gering sein.

No. 166748. (F. 18402.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern.

Zusatz zum Patente 156762 vom 8. September 1903.

Vom 17. Januar 1904.

Ausgelegt den 24. Oktober 1904. — Erteilt den 6. November 1905.

Es wurde gefunden, daß, ebenso wie es in dem Hauptpatent für die Anthrachinon- α -sulfosäuren gezeigt worden ist, auch die Anthrachinon- β -sulfosäure die Sulfogruppe gegen die Methoxygruppe auszutauschen vermag, wenn man die genannte β -Sulfosäure mit Methylalkohol und Ätzalkalien erhitzt.

Man gelangt so zu dem β -Oxyanthrachinonmethyläther. Das so erhaltene Produkt ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel:

10 kg Anthrachinon- β -sulfosaures Natron,
7,5 kg Ätznatron und 65 kg Methylalkohol

werden im Autoklaven 2 Stunden auf 130° erwärmt. Man läßt nun erkalten und vermischt mit 500 l Wasser, wobei sich der gebildete β -Oxyanthrachinonmethyläther in hellgelben Nadeln abscheidet. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, beim Erwärmen wird die Lösung gelb unter Bildung von β -Oxyanthrachinon. Die Lösung in Eisessig, Pyridin, Alkohol usw. ist gelblich.

Die Eigenschaften des Anthrachinon- β -methyläthers sind folgende:

	Konz. Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure	Konz. Schwefelsäure beim Erwärmen	Eisessig
Anthrachinon- β -methyläther	gelbrot	gelbrot	rotgelb unter Bildung von β -Oxyanthrachinon	gelb

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 156762 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern, darin bestehend, daß

man zwecks Gewinnung des β -Oxyanthrachinonmethyläthers die dort verwendeten Anthrachinon- α -sulfosäuren durch die Anthrachinon- β -monosulfosäure ersetzt.

No. 158531. (F. 17575.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aryläthern des Anthrachinons und seiner Derivate.

Vom 12. Mai 1903.

Ausgelegt den 27. Oktober 1904. — Erteilt den 16. Januar 1905.

Es wurde gefunden, daß am Anthrachinonkern haftende negative Radikale, wie die Nitrogruppe, die Sulfogruppe und die Halogene, bei der Einwirkung von einwertigen Phenolen leicht gegen die entsprechenden Phenolreste ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den bisher nicht bekannten Phenoläthern der Anthrachinonreihe. Die Reaktion verläuft also wesentlich anders wie die in den Patenten 108836 und 109344 beschriebenen Prozesse, wo lediglich mehrwertige Phenole auf Anthrachinon bezw. Anthrachinonderivate zur Einwirkung

gebracht werden. Nach den Angaben der erstgenannten Patentschrift entstehen dabei keine Aryläther der Oxyanthrachinone, sondern Farbstoffe von fluorescänartiger Konstitution, deren Bildung offenbar auf eine Substitution in der Ketogruppe zurückzuführen ist. Der Zusammentritt von Anthrachinon mit Resorcin kann ja auch nur in der Ketogruppe erfolgen, und die Substitutionsprodukte des Anthrachinons verhalten sich vollkommen analog, da gemäß der genannten Patentschrift „Substituierungen im Anthrachinonkern keine wesentlichen Ver-

schiebungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften bedingen“. In der Patentschrift 109344 ist lediglich ein Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon mit Phenolen beschrieben, die Reaktion verläuft also auch hier wesentlich anders als die des vorliegenden Verfahrens, nach welchem Substitutionsprodukte entstehen. Die Arbeitsweise zur Darstellung dieser Äther besteht im allgemeinen darin, daß man die betreffenden Anthrachinonderivate mit den Alkalisalzen der Phenole, eventuell bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels, in Reaktion bringt. Die so erhaltenen Produkte bilden wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen.

Beispiele:

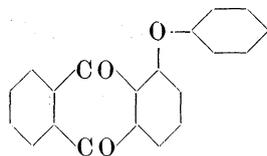
A. Ersatz von Sulfogruppen durch Phenolreste.

Beispiel 1. Darstellung von Erythrooxyanthrachinonphenyläther.

120 kg Phenol werden mit 50 kg festem Kali zur Entfernung von Wasser einige Zeit auf 150° erhitzt. Man trägt dann bei einer Temperatur von 135° 20 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium ein (Patent 149801, Kl. 12 o) und erwärmt dann noch einige Zeitlang auf 170°, bis die Sulfosäure der Hauptmenge nach verschwunden ist. Die erkaltete Schmelze wird mit heißem Wasser behandelt und das abgeschiedene Rohprodukt durch Kristallisation aus Essigsäureäthylester gereinigt. Die Verbindung kristallisiert in Form von gelben, strahlenförmig gruppierten Säulen. Die Analyse ergab folgende Werte:

gefunden: C = 80,40 pCt,
H = 4,08 „ ;

für die Formel



berechnen sich: C = 80,00 pCt,
H = 4,08 „

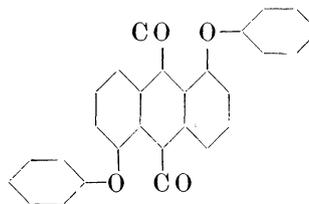
Die Konstitution des Produktes wird dadurch endgültig erwiesen, daß es beim Behandeln mit Methylamin in das bekannte α -Methylaminoanthrachinon übergeht.

Beispiel 2. Darstellung von Anthrarufindiphenyläther.

20 kg 1.5-anthrachinondisulfosaures Natrium (Patent 157123, Kl. 12 o) werden in

160 kg Phenol und 50 kg Kali bei 140° eingetragen. Die ganze Masse wird hierauf auf 180° erhitzt, bis die Sulfosäure zum größten Teil verschwunden ist. Hierauf läßt man abkühlen und rührt mit heißem Wasser an.

Durch Umkristallisieren des unlöslichen Rückstandes aus Eisessig oder Nitrobenzol erhält man lange gelbe Nadeln von folgender Zusammensetzung:



Die Analyse ergab:

gefunden:	berechnet:
C = 79,58 pCt,	C = 79,59 pCt,
H = 4,21 „ ,	H = 4,08 „

Beim Behandeln mit Methylamin geht das Produkt in das bekannte symmetrische 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon über, wodurch seine Konstitution erwiesen ist.

Beispiel 3. Darstellung von β -Oxyanthrachinonphenyläther.

In eine 140° heiße Schmelze von 120 kg Phenol und 50 kg Kali werden 20 kg anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium eingetragen und dann das Ganze auf 200° erhitzt. Der gebildete Äther wird wie oben isoliert und durch Kristallisation aus einem Gemisch von Essigsäureäthylester und Alkohol gereinigt. Derselbe wird durch Methylamin in das bekannte β -Methylaminoanthrachinon übergeführt.

B. Ersatz von Nitrogruppen durch Phenolreste.

Beispiel 4. Darstellung von Erythrooxyanthrachinonphenyläther.

100 kg α -Mononitroanthrachinon werden mit 360 kg Phenol und 150 kg festem Kali bei Wasserbadtemperatur so lange zusammengeführt, bis keine Nitroverbindung mehr nachzuweisen ist. Durch Anrühren der Schmelze mit Natronlauge und Verdünnen mit Wasser wird der Phenyläther isoliert, der sich identisch erweist mit demjenigen, der nach Beispiel 1 durch Verschmelzen von Anthrachinon- α -monosulfosäure mit Phenolkali erhalten wird.

Beispiel 5. Darstellung von Anthrarufindi-phenyläther.

140 kg Phenol, 60 kg Ätzkali werden mit 50 kg 1·5-Dinitroanthrachinon bei Wasserbadtemperatur so lange durchgerührt, bis aller Nitrokörper verschwunden ist, was gewöhnlich nach kurzer Zeit einzutreten pflegt. Die so gewonnene Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche nach Beispiel 2 aus 1·5-Anthrachinondisulfosäure gewonnen wird.

Beispiel 6. Darstellung von Anthrarufindi-β-naphthyläther.

Man erwärmt unter gutem Umrühren ein Gemisch von 160 kg β-Naphthol, 40 kg Ätzkali, 40 l Alkohol (95 pCt) und 40 kg 1·5-Dinitroanthrachinon $\frac{1}{2}$ Stunde auf 105° und arbeitet nach dieser Zeit mit heißem Wasser auf. Durch Extrahieren des Rohproduktes mit Essigsäureäthylester und Kristallisation aus Eisessig werden hellgelbe glänzende Nadeln erhalten, deren Eigenschaften in der Tabelle angegeben sind.

Beispiel 7. Darstellung von Anthrarufindi-o-kresyläther.

200 kg o-Kresol, 100 kg Kali, 100 l Alkohol und 80 kg 1·5-Dinitroanthrachinon werden 1 Stunde bei 80 bis 100° zusammengeschmolzen. Die Schmelze wird wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit Essigäther in der Kälte extrahiert. Man löst darauf den Rückstand in Eisessig und oxydiert die Verunreinigungen in der Lösung durch Zugabe von wenig verdünnter wäßriger Chromsäure; wenn die Lösung gelb geworden ist, so kristallisiert beim Abkühlen der o-Kresoläther aus, der durch weitere Kristallisation in goldglänzenden gelben Blättchen erhalten wird. Die Eigenschaften sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 8. Darstellung von Anthrarufindi-p-kresyläther.

34 kg p-Kresol, 6 kg Natron, 50 l Alkohol

und 5 kg 1·5-Dinitroanthrachinon werden so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe der Reaktionsmasse sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch Verdünnen mit Alkohol wird das Reaktionsprodukt ausgefällt. Es ist mit einer rotbraunen Substanz verunreinigt, welche aus einer Lösung des Rohproduktes in Pyridin durch Zugabe von Methylalkohol ausfällt. Die von den Verunreinigungen durch Filtration befreite Mutterlauge wird durch Eindampfen konzentriert. Der auskristallisierende Äther wird aus Eisessig in langen gelben Nadeln erhalten, deren Eigenschaften denjenigen des Anthrarufin-o-kresyläthers und Anthrarufindi-phenyläthers sehr ähnlich sind.

Beispiel 9. Darstellung von Chrysazindiphenyläther.

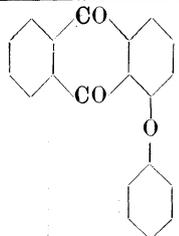
Dieser Körper entsteht beim Rühren einer Schmelze aus 72 kg Phenol, 30 kg Kali und 20 kg 1·8-Dinitroanthrachinon bei Wasserbadtemperatur. Durch Anrühren der Schmelze mit Natronlauge und nachheriges Verdünnen mit heißem Wasser wird das Umsetzungsprodukt gewonnen. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig in großen gelben Kristallen vom Fp. 189 bis 190°

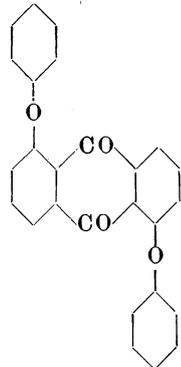
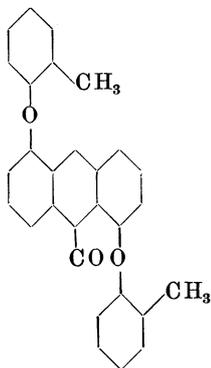
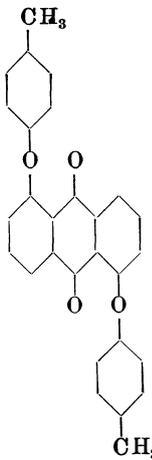
C. Ersatz von Halogenen durch Phenolreste.

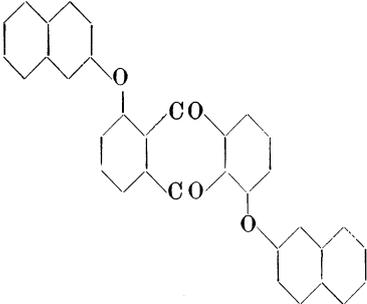
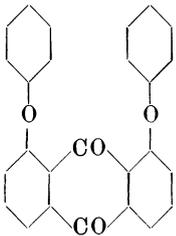
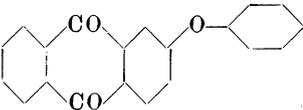
Beispiel 10.

20 kg α-Bromanthrachinon (Patent 131538, Kl. 12 o) werden mit 120 kg Phenol und 50 kg festem Kali allmählich auf 180° erwärmt. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser wird das Reaktionsprodukt isoliert und durch Kristallisation aus Essigsäureäthylester gereinigt. Es ist identisch mit dem aus Anthrachinon-α-monosulfosäure erhaltenen Körper.

Die Eigenschaften der obigen Phenoläther des Anthrachinons sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Verbindung	Lösung in organischen Solventien	Lösung in H ₂ SO ₄ 66° Bé.	Lösung in Alkali	Fp.	Durch Einwirkung von Monomethylamin entsteht
 <p>Erythroxyanthrachinonphenyläther</p>	sehr leicht löslich mit hellgelber Farbe	gelb	unlöslich	145°	α-Methylaminoanthrachinon

Verbindung	Lösung in organischen Solventien	Lösung in H ₂ SO ₄ 66° Bé.	Lösung in Alkali	Fp.	Durch Einwirkung von Monomethylamin entsteht
 <p data-bbox="309 793 584 825">Anthrarufindiphenyläther.</p>	leicht löslich mit gelber Farbe	reinblau, beim Erwärmen orangerot; die Lösung besitzt zwei Absorptionsstreifen im Gelb und Grün	unlöslich	215°	symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon
 <p data-bbox="309 1291 595 1323">Anthrarufindi-o-kresyläther</p>	ziemlich leicht löslich	violettblau, beim Erwärmen rot; schwaches Spektrum aus zwei Streifen	desgl.	190°	symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon
 <p data-bbox="304 1875 612 1906">Anthrarufindi-p-kresyläther</p>	ziemlich leicht löslich	blau, beim Erwärmen braun; Spektrum aus zwei schwachen Streifen	desgl.	233 bis 225°	symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon

Verbindung	Lösung in organischen Solventien	Lösung in H ₂ SO ₄ 66° Bé.	Lösung in Alkali	Fp.	Durch Einwirkung von Monomethylamin entsteht
 <p>Anthrarufindi - β - naphthyläther</p>	ziemlich schwer löslich mit gelblicher Farbe	violettblau, beim Erhitzen rote Fluoreszenz	unlöslich	243 bis 245°	symmetrisches 1.5-Dimethyldiaminoanthrachinon
 <p>Chryszindiphenyläther</p>	leicht löslich mit gelber Farbe	rotorange, beim Erwärmen gelb	desgl.	189 bis 190°	symmetrisches 1.8-Dimethyldiaminoanthrachinon
 <p>β - Oxyanthrachinonphenyläther</p>	sehr leicht löslich mit gelblicher Farbe	rotorange, beim Erwärmen gelb	desgl.	153°	β - Methylaminoanthrachinon.

D. Teilweiser Ersatz negativer Substituenten im Anthrachinonkern durch Phenolreste.

Beispiel 11. Darstellung von 1-Phenoxy-6-anthrachinonsulfosäure.

In einer Schmelze von 240 kg Phenol und 100 kg festem Kali trägt man 40 kg sogenanntes α -nitroanthrachinonsulfosaures Kali (Claus, Ber. 15, S. 1514) ein und erhitzt das Ganze auf 150 bis 160°. Nach vollendeter Reaktion ist die Schmelze dickflüssig geworden; sie wird mit warmer Kalilauge (20 pCt Gehalt) vermischt, wobei das Kaliumsalz einer Sulfosäure zurückbleibt, die aus der 1-Nitroanthrachinon-6-sulfosäure durch Ersatz der Nitrogruppe durch den Phenolrest entstanden ist. Zur Reinigung dieser Verbindung setzt man zu der wäßrigen Lösung etwas Schwefelnatrium-

lösung, wodurch etwas unverändertes Ausgangsmaterial reduziert wird, dann versetzt man mit etwas Kochsalzlösung, wobei die Aminosulfosäure in Lösung bleibt, während die 1-Phenoxy-6-anthrachinonsulfosäure ausgesalzen wird. Diese löst sich in Schwefelsäure gelborange, in Wasser gelblich. Das Ammoniumsalz der 1-Phenoxy-6-anthrachinonsulfosäure kristallisiert in glänzenden Blättchen, das Natriumsalz in lanzettförmigen Nadeln.

Beispiel 12. Darstellung von 1-Phenoxy-5-anthrachinonsulfosäure.

200 kg Phenol werden mit 20 kg Ätznatron und 20 kg 1-nitroanthrachinon-5-sulfosaures Kalium (französische Patentschrift 334576) bei 160 bis 165° so lange zusammengeschmolzen, bis keine Nitroverbindung mehr nachzuweisen

ist. Das Reaktionsprodukt kristallisiert bereits in der Schmelze aus und wird, wie bei Beispiel 11 angegeben, isoliert und gereinigt. Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung mit Chlorkaliumlösung erscheint die Substanz in Form von glänzenden, gelben Nadeln des schwer löslichen Kaliumsalzes. Dieses löst sich mit orangegelber Farbe in Schwefelsäure von 66° Bé. Beim Erwärmen mit Methylamin geht die Verbindung in das charakteristische symmetrische 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon über, wodurch gleichzeitig die Konstitution bewiesen ist.

Beispiel 13. Darstellung von 1-Methoxy-4-phenoxyanthrachinon.

Zur Darstellung des 1-Methoxy-4-phenoxyanthrachinons werden 10 kg des durch Nitrieren von Erythroxyanthrachinonmethyläther mit 1 Mol. Salpetersäure erhältlichen p-Mononitroerythroxyanthrachinonmethyläthers mit 120 kg Phenol und 50 kg Ätzkali $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 110 bis 120° verschmolzen. Die Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge aufgearbeitet und das durch Absaugen von der Mutterlauge getrennte und getrocknete Rohprodukt aus der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Nitrobenzol kristallisiert. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man nochmals aus Pyridin um. Man erhält so derbe Kristalle von gelber Farbe, welche sich in Schwefelsäure mit blavioletter Farbe lösen. Die Lösung zeigt ein aus zwei Streifen im Grün und Gelb bestehendes Absorptionsspektrum, das gegenüber demjenigen von Chinizarin nach Rot verschoben ist. Durch Verschmelzen des Äthers mit p-Toluidin entsteht 1·4-Di-p-toluidoanthrachinon, wodurch die Konstitution der Verbindung festgestellt ist.

Beispiel 14. Darstellung von 1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläther.

Eine Schmelze, bestehend aus 120 kg o-Kresol, 30 bis 40 kg Kali und 10 kg 1·8-Dinitroanthrachinon, wird kurze Zeit auf 100° erhitzt. Sobald eine aufgearbeitete Probe sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löst, kühlt man ab und arbeitet die Schmelze mit verdünnter Natronlauge auf. Das durch Absaugen getrennte und getrocknete Rohprodukt wird in Essigsäureäthyläther gelöst und durch Zusatz von Methylalkohol eine rote Verunreinigung abgeschieden. Der nach dem Verdampfen des Filtrats zurückbleibende Körper wird in Solventnaphtha gelöst und event. unter Zusatz von Ligroin von weiteren Anteilen der Verunreinigung getrennt. Aus dem Filtrat kristallisiert darauf 1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläther in gelben Nadeln aus. Diese sind in organischen Solventien gegenüber dem 1·8-

Dinitroanthrachinon außerordentlich viel leichter löslich, sie sind in Schwefelsäure mit orangegelber, in 80 prozentigem Oleum mit schmutzig brauner Farbe löslich. Durch Einwirkung von Monomethylamin entsteht das bekannte symmetrische 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon.

Beispiel 15. Darstellung von 1·5-Dimethoxy-4·8-diphenoxyanthrachinon.

10 kg p-Dinitroanthrachinonmethyläther (Patent 152013, Kl. 22 b) werden mit einer Schmelze, bestehend aus 120 kg Phenol und 40 kg Kali, bei einer Temperatur von 100 bis 130° so lange behandelt, bis der größte Teil der Nitroverbindung verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird durch Ausziehen mit heißem Wasser isoliert und durch Auflösen in der zur Lösung nicht vollständig ausreichenden Menge Eisessig von etwas unverändertem Ausgangsmaterial getrennt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig oder einem Gemisch von Pyridin und Alkohol erhält man gelbe Nadelchen. Diese sind in Alkalien unlöslich, in Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe. Diese Lösung zeigt im Spektrum zwei Absorptionsstreifen, einen starken im Rot, einen schwächeren im Orange. Das Spektrum ist gegenüber demjenigen von 1·4·5·8-Tetraoxyanthrachinon nach Rot verschoben.

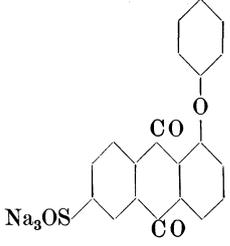
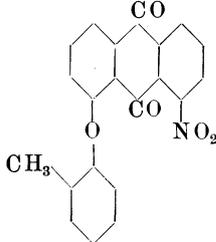
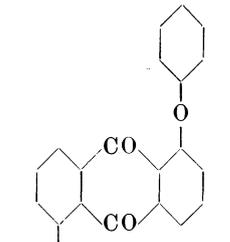
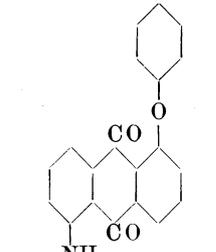
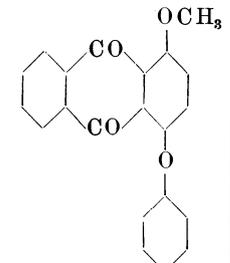
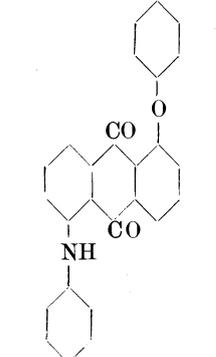
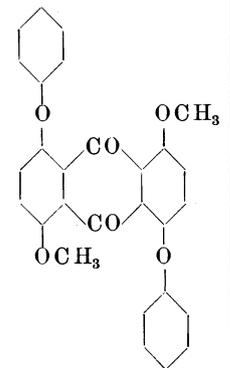
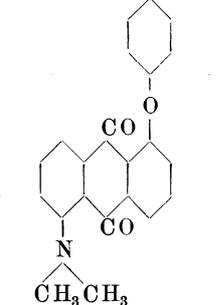
E. Ersatz negativer Substituenten in anderweitig substituierten Anthrachinonderivaten.

Beispiel 16. Darstellung von 1-Phenoxy-5-aminoanthrachinon.

20 kg 1-Nitro-5-aminoanthrachinon (Patent 147851, Kl. 12 q) werden mit 120 kg Phenol und 50 kg Kali so lange auf 120 bis 140° erwärmt, bis alles Ausgangsmaterial verschwunden ist, was meistens nach kurzer Zeit eintritt. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht wie oben angegeben. Die Substanz kristallisiert aus Solventnaphtha in schönen rötlichen Nadeln. Sie löst sich in 80 prozentigem Oleum mit rein blauer Farbe; die Lösung zeigt im Spektrum eine scharfe Linie im Rot und eine im Grün, welche beide gegenüber den Absorptionslinien von 1·5-Diaminoanthrachinon nach Blau verschoben sind. Die Lösungen in organischen Solventien sind gelb.

Beispiel 17. Darstellung von 1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon.

20 kg 1-Phenylamino-5-nitroanthrachinon (Patent 126542, Kl. 12 q) werden mit 20 kg Phenol und 50 kg Kali auf 120 bis 140° erhitzt. Die wie oben aufgearbeitete Substanz

Verbindung	Lösung in Schwefelsäure von 66° Bé.	Lösung in Pyridin	Lösung in Salpetersäure von 49° Bé.	Verbindung	Lösung in Schwefelsäure von 66° Bé.	Lösung in Pyridin	Lösung in Salpetersäure von 49° Bé.
 1-phenoxy-6-anthraquinonesulfosaures Natrium	orange, beim Erhitzen gelb	unlöslich	gelb	 1-Nitro-8-oxyanthraquinon-o-kresyläther	orange-gelb, beim Erhitzen gelb	gelb	gelb
 1-phenoxy-5-anthraquinonesulfosaures Kalium	orange, beim Erhitzen gelb	unlöslich	gelb	 1-Phenoxy-5-aminoanthrachinon	orange	orange-gelb	gelb
 1-Methoxyl-4-phenoxyanthrachinon	violett, beim Erhitzen rot	gelb	orange	 1-Phenoxy-5-phenylaminoanthrachinon	orange, beim Erhitzen schmutzig braun	rot	schmutzig grün
 1,5-Dimethoxyl-4,8-diphenoxyanthrachinon	grünstichig blau, beim Erhitzen wird die Lösung röter	gelb	blauviolett	 1-Phenoxy-5-dimethylaminoanthrachinon	orange-gelb	orange-rot	gelb

kristallisiert aus Eisessig in braunroten glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 188 bis 190°. In organischen Solventien löst sich die Verbindung mit roter, in 80 prozentigem Oleum mit blauer Farbe. Letztere Lösung zeigt im Spektrum zwei Absorptionsstreifen im Rot und Orange.

Beispiel 18. Darstellung von 1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon.

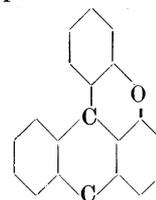
10 kg 1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon (Patent 136777, Kl. 12q), 100 kg Phenol und 40 kg Kali werden auf 120 bis 130° erwärmt. Sobald kein unveränderter Nitrokörper mehr nachzuweisen ist, wird wie gewöhnlich aufgearbeitet und das getrocknete Rohprodukt aus Alkohol wiederholt umkristallisiert. Es bildet in reinem Zustande glänzend rote Nadelchen, welche sich in Schwefelsäure orange-gelb, in konzentrierter Salzsäure gelb lösen. Erstere Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser hellgelb. Aus sauren Lösungen wird die Substanz durch Verdünnen mit Wasser nicht ausgefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylthern des Anthrachinons und seiner Derivate, darin bestehend, daß man auf negativ substituierte Anthrachinonderivate einwertige Phenole in Form ihrer Alkalisalze bezw. bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Mitteln einwirken läßt.

Die Bildung der vorstehend beschriebenen α -Arylther des Anthrachinons verläuft meist sehr glatt und die leicht zugänglichen Verbindungen sind sehr verschiedenartiger Umsetzungen zugänglich. Bei Einwirkung von Schwefel- bezw. Salpetersäure entstehen die in den folgenden D. R. P. 164129, 170728 beschriebenen Arylsulfo- resp. Nitroderivate.

Beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure bilden sich Coeroxoniumverbindungen, die sich vom Coeroxen ableiten, vergl. darüber H. Decker, Ann. 348, 210; Ed. Laube, Ber. 39, 2245.



No. 164129. (F. 18645.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthrachinonaryläther.

Vom 13. März 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Behandelt man die Oxyanthrachinonalkyläther mit konzentrierter Schwefelsäure, so werden sie leicht verseift. Die nach dem Verfahren des Patentes 158531 darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone zeigen hingegen ein ganz anderes Verhalten, indem sie bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und anderen Sulfurierungsmitteln glatt sulfuriert werden. Im allgemeinen verläuft die Reaktion in der Weise, daß zuerst der Arylrest und später der Anthrachinonrest substituiert wird. Die so erhaltenen Sulfosäuren sind zum Teil selbst Farbstoffe, zum Teil wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel 1.

10 kg Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden mit 100 kg Schwefelsäure von 66 Bé. auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine Probe in kaltem Wasser löslich ist. Man gießt dann in Wasser, kocht auf und salzt die Sulfosäure mit Chlorkalium aus. Durch Umkristallisieren kann das Kaliumsalz gereinigt werden.

Beispiel 2.

20 kg Anthrarufindiphenyläther werden in 250 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und das Gemisch langsam auf 50 bis 55° erwärmt. Sobald das Produkt wasserlöslich geworden ist, gießt man die Schmelze auf Eis, wobei sich die Sulfosäure ausscheidet. Man filtriert nun von wenig unangegriffenem Ausgangsmaterial ab, löst die Sulfosäure in heißem Wasser auf, filtriert und scheidet durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure die reine Sulfosäure aus. Das Kaliumsalz dieser Säure kristallisiert in langgestreckten Prismen.

Beispiel 3.

Wendet man zur Sulfurierung des Anthrarufindiphenyläthers stärkere Reaktionsbedingungen an, so erhält man ein höher sulfuriertes Produkt. Man erwärmt z. B. 20 kg Anthrarufindiphenyläther mit 250 kg Schwefelsäure von 66° Bé. auf 70 bis 75°, bis die Farbe der Schmelze von violett nach blautichigrot umgeschlagen ist. Man gießt nun auf 300 bis

500 kg Eis, wobei sich die Sulfosäure kristallinisch abscheidet. Man reinigt diese Anthrarufindiphenyläthersulfosäure durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure. Das Natronsalz der Sulfosäure kristallisiert in gekrümmten haarfeinen Nadeln, das Kalisalz in prismatischen Kristallen.

Beispiel 4.

30 kg Chryszindiphenyläther werden in 300 kg Schwefelsäure von 66° Bé. eingetragen, wobei sich die Masse spontan auf 25 bis 30° erwärmt und gleichzeitig Sulfurierung eintritt. Man hält die Mischung so lange auf 35 bis 40° bis vollständige Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Dann gießt man in Wasser, kocht auf, um etwa ausgeschiedene Sulfosäure aufzulösen, und salzt mit Chlorkalium aus. Durch Umkristallisieren kann das Kaliumsalz rein erhalten werden.

Beispiel 5.

10 kg 1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläther werden in 120 kg Schwefelsäure von 66° Bé. so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Die Masse gießt man nach dem Erkalten auf 400 kg Eis, wobei sich ein kristallinischer Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert, in verdünnter

Kalilauge gelöst und heiß mit Chlorkaliumlösung versetzt. Das Kaliumsalz der gebildeten Sulfosäure kristallisiert in roten glänzenden Blättchen aus. Die Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade orangefarben.

Beispiel 6.

Eine Lösung von 10 kg Anthrarufindi-o-kresyläther in 90 kg Schwefelsäuremonohydrat wird so lange auf 60° erwärmt, bis Wasserlöslichkeit eingetreten ist. Man gießt nun die Lösung auf Eis, kocht auf und salzt die entstandene Sulfosäure mit Chlorkalium aus. Das Kaliumsalz scheidet sich so in mikroskopisch kleinen glänzenden Kristallen aus.

Beispiel 7.

10 kg 1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinon werden mit 40 kg Schwefelsäure von 66° Bé. so lange auf 60 bis 66° erwärmt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit klarer roter Farbe auflöst. Die Masse gießt man nun auf 100 bis 200 kg Eis, wobei die entstandene Sulfosäure ausfällt. Diese wird abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Chlorkalium ausgesalzen. Das Kalisalz kristallisiert in roten gelbglänzenden Nadeln. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade rot.

Verbindung	Lösung in Wasser	Lösung in Schwefelsäure von 66° Bé.	Lösung in 80 proz. Oleum
Erythrooxyanthrachinonphenyläthersulfosaures Kalium	leicht löslich, gelb	orange-gelb	rot
Anthrarufindiphenyläthersulfosaures Kalium Beispiel 2	mäßig schwer löslich, gelb	violett	karmoisin
Anthrarufindiphenyläthersulfosaures Natrium Beispiel 3	leichter löslich, als Produkt nach Beispiel 1, gelb	rot	karmoisin
Chryszindiphenyläthersulfosaures Kalium	ziemlich leicht löslich, gelb	orange	blau
Anthrarufindi-o-kresyläthersulfosaures Kalium	mäßig schwer löslich, gelb	rot	karmoisin
1-Amino-5-oxyanthrachinonphenyläthersulfosaures Kalium	orange	orange	blau
1-Phenylamino-5-phenoxyanthrachinonsulfosaures Kalium	rot	gelb	blau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Oxyanthrachinonaryläther, darin bestehend,

daß man die gemäß Patent 158531 darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone mit Sulfurierungsmitteln behandelt.

No. 170728. (F. 18675.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern.

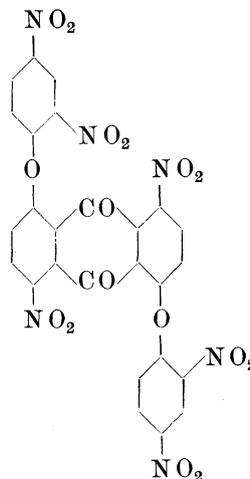
Vom 20. März 1904.

Ausgelegt den 4. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Behandelt man die nach dem Verfahren des Patents 158531, Kl. 12q erhältlichen Oxyanthrachinonaryläther bzw. deren Sulfosäuren (Patent 164129 der Kl. 12q) mit Nitrierungsmitteln, so gelangt man zu einer neuen Gruppe von Nitrokörpern, die die wertvolle Eigenschaft besitzen, beim Behandeln mit verseifenden Agentien glatt in die p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone überzugehen. Es verläuft diese Nitrierung wesentlich einheitlicher als die Nitrierung der entsprechenden Oxyanthrachinone selbst; so erhält man z. B. bei der Nitrierung des Anthrarufindiphenyläthers fast ausschließlich Nitrophenyläther des p-Dinitroanthrarufins, während man bei der Nitrierung von Anthrarufin ein komplexes Gemisch von verschiedenen Nitroanthrarufinen erhält. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß die Nitrogruppen zunächst in die Seitenketten und dann in die p-Stellung eingreifen; sind die Seitenketten bereits stark sulfuriert, so findet unmittelbar der Eintritt der Nitrogruppe in p-Stellung statt. In allen Fällen entstehen Produkte, die sich durch die wertvolle Eigenschaft auszeichnen, daß sie durch Verseifung leicht in die technisch äußerst wertvollen p-Nitrooxyanthrachinone übergehen. Es ist somit durch das vorliegende Verfahren ein sehr bequemer und einfacher Weg für die Darstellung dieser wichtigen Produkte geschaffen.

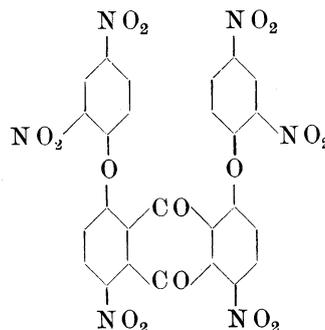
Beispiel 1.

In eine Lösung von 20 kg Anthrarufindiphenyläther in 250 kg Schwefelsäuremonohydrat werden 40 bis 50 l Nitriersäure 1:1 bei 0 bis 5° eingetragen. Hierauf rührt man bei gewöhnlicher Temperatur so lange um, bis sich das Reaktionsprodukt vollständig abgeschieden hat. Man gießt in Wasser und kristallisiert nun das ausgeschiedene Rohprodukt nach dem Waschen und Trocknen aus Nitrobenzol um. Man erhält so feine graue Nadeln, die in Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. In auf 200° erhitzter Borschwefelsäure löst sich das Produkt blauviolett und zeigt ein Spektrum ähnlich dem des Hexaoxyanthrachinons. Beim Behandeln mit Alkali erhält man p-Dinitroanthrarufin und 2·4-Dinitrophenol. Die Konstitution der Verbindung ist also folgendermaßen aufzufassen:



Beispiel 2.

80 kg Chryszindiphenyläther werden in 1100 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und bei 5 bis 10° mit 100 l Salpetersäure von 42° Bé. nitriert. Man läßt alsdann bei 20 bis 25° durchrühren, bis die Nitroverbindung sich grob kristallinisch abgeschieden hat. Hierauf saugt man über Asbest ab, wäscht aus, trocknet und kristallisiert aus Nitrobenzol um. Man erhält so graue Kriställchen, die in Schwefelsäure sehr schwer löslich sind. In heißer Borschwefelsäure löst sich das Produkt blauviolett und zeigt ein Spektrum, welches dem des Hexaoxyanthrachinons ähnlich ist. Beim Behandeln der Substanz mit Alkalien erhält man p-Dinitrochryszin und 2·4-Dinitrophenol, weshalb die Konstitution der Verbindung folgendermaßen aufzufassen ist:



Beispiel 3.

40 kg Anthrarufindiphenyläther werden mit 360 kg Schwefelsäure auf 70 bis 75° erwärmt, bis die im Beispiel 2 des Patent 164129 beschriebene Sulfurierung eingetreten ist. Man kühlt nun auf 10 bis 15° ab und läßt nach und nach 80 kg einer Mischung von einem Gewichtsteil Schwefelsäure von 66° Bé. und 1 Teil Salpetersäure von 42° Bé. in die Mischung einfließen. Hierauf läßt man noch 1 bis 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur durchrühren und gießt in 1500 l Wasser, wobei sich die Nitrosulfosäure abscheidet. Man löst diese hierauf in Wasser, filtriert und fällt mit Chlorkalium aus. Die so erhaltene Nitrosulfosäure löst sich in konzentrierter Schwefel-

säure mit gelber Farbe; beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure erhält man eine blauviolette Lösung, welche ein dem Hexaoxyanthrachinonspektrum ähnliches Spektrum zeigt. Das Kaliumsalz bildet schöne lange Nadeln, die beim Erwärmen mit Alkali p-Dinitroanthrafin liefern.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α -Oxyanthrachinone geeigneten Nitrokörpern, darin bestehend, daß man die gemäß Patent 158531 darstellbaren Aryläther der Oxyanthrachinone bzw. deren Sulfosäuren mit Nitrierungsmitteln behandelt.

No. 163517. (F. 19213.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon.

Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 11. Mai 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Im Gegensatz zu der Diazogruppe der Diazoanthrachinone (erhältlich durch Diazotieren von Aminoanthrachinonen) zeigt die Diazogruppe des nach dem Verfahren des Patent 161954, Kl. 12q erhältlichen 1·4-Oxydiazoanthrachinons bei der Überführung in die Hydroxylgruppe eine auffallende Beständigkeit. Während z. B. die Diazoanthrachinone schon beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad in Oxyanthrachinone übergehen, ist es zur Überführung des 1·4-Diazoxyanthrachinons in das entsprechende 1·4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) nötig, mit konz. Schwefelsäure auf 170 bis 180° zu erwärmen (siehe auch Patent 161954).

Es wurde nun gefunden, daß die Diazogruppe des 1·4-Diazoxyanthrachinons, in überraschendem Gegensatz zu der schweren Überführbarkeit in die Hydroxylgruppe, leicht durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn man das 1·4-Diazoxyanthrachinon mit Alkohol behandelt. Die Umsetzung geht beispielsweise schon beim Erwärmen mit wasserfreiem oder wäßrigem Alkohol auf 60° vor sich.

Beispiel:

Die nach Beispiel 1 des Patent 161954 erhaltene wäßrige Lösung der Diazoverbindung

wird mit 500 l Alkohol versetzt und auf etwa 60° erhitzt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich bald das Erythrooxyanthrachinon in hellgelben Nadeln ab. Nach dem Erkalten wird die Verbindung abfiltriert und getrocknet.

Statt des Äthylalkohols können auch andere ähnlich wirkende Reduktionsmittel, z. B. Methylalkohol, verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon, darin bestehend, daß man auf das nach dem Verfahren des Patent 161954 der Kl. 12q erhältliche Zwischenprodukt (1·4-Diazoxyanthrachinon) Alkohol einwirken läßt.

Fr. P. 348926 vom 14. Dezember 1904. E. P. 27373 vom 15. Dezember 1904.

Über die Darstellung von Erythrooxyanthrachinon aus Anthrachinon- α -sulfosäure vergl. D. R. P. 172642 S. 238.

Eine Modifikation dieser Verfahren, nach der man vorteilhaft mit einer Mischung von Atznatron und einem neutralen Erdalkalisalz erhitzt, ist in Fr. P. 336867, Zusatz vom 17. Januar 1905 (Konvention vom 16. Februar 1904), E. P. 1062 vom 19. Januar 1905 beschrieben.

No. 161954. (F. 18671.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Erythrooxyanthrachinon geeigneten Zwischenproduktes.

Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Im Patent 81245 ist gezeigt worden, daß beim Erhitzen von Anthrachinon mit salpetriger Säure und Borsäure in Schwefelsäurelösung Chinizarin entsteht. Durch die Patentschrift 153129 der Kl. 22 b ist dann bekannt geworden, daß das Verfahren des Patentes 81245 auch derart modifiziert werden kann, daß man die Borsäure durch die analog konstituierte Arsensäure oder Phosphorsäure ersetzt oder diese Zusätze auch ganz wegläßt und zum Reaktionsgemisch Quecksilber oder Quecksilberverbindungen zusetzt. Die Wirkung des Quecksilbers beruht nach den angestellten Versuchen darauf, daß es den Eintritt und den Verlauf der im Patent 81245 zuerst beschriebenen Reaktion ungemein befördert und somit eine katalytische Wirkung ausübt.

Es wurde weiter gefunden, daß bei dieser Reaktion zunächst ein eigentümliches wasserlösliches Zwischenprodukt entsteht, welches seinem Verhalten nach als das Sulfat des 1-Oxy-4-diazoanthrachinons aufzufassen ist. Dieses Zwischenprodukt, welches auch isoliert werden kann, geht dann beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180° unter Stickstoffentwicklung glatt in Chinizarin über. Beim Erwärmen mit Alkohol hingegen erhält man glatt sehr reines Erythrooxyanthrachinon, welches so sehr bequem und in guter Ausbeute gewonnen werden kann.

Es empfiehlt sich bei der Reaktion, die Temperatur nicht wesentlich über 150 bis 160° steigen zu lassen, da sonst die Bildung von Chinizarin stattfindet. Die Bildung des Zwischenproduktes selbst beginnt schon bei 110 bis 120°. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse gelingt es leicht, fast die gesamte Menge des angewendeten Anthrachinons — unter Vermeidung von Chinizarinbildung — in das Zwischenprodukt überzuführen.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 10 kg Anthrachinon, 20 kg Natriumnitrit, 5 kg kristallisierter Borsäure und 0,2 kg Merkursulfat in 300 kg Schwefelsäure von 66° Bé. wird auf 120 bis 150° erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe ganz oder fast ganz löslich ist. Man läßt dann erkalten, gießt in etwa 1000 l Eiswasser und filtriert von etwas Unlöslichem ab.

Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung kann direkt zur Darstellung von Erythrooxyanthrachinon dienen.

Will man das Zwischenprodukt selbst isolieren, so versetzt man die Lösung unter Kühlung und gutem Umrühren mit Natronlauge. Zuerst fällt etwas unreine Diazoverbindung aus; filtriert man von diesem Niederschlag ab und gibt weiter Natronlauge zu, so fällt, noch ehe die gesamte Säure abgestumpft ist, die freie Diazoverbindung als rotbrauner, kristallinischer Niederschlag ab. Zur event. weiteren Reinigung kann dieser nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit Natriumacetat versetzt werden, wobei das 1-Oxy-4-diazoanthrachinon schön auskristallisiert. Man erhält so rotbraune Kristalle, die in konzentrierter Schwefelsäure mit wenig intensiver Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe intensiver gelb, beim Erhitzen auf 180° erhält man Chinizarin.

Beispiel 2.

10 kg Anthrachinon, 20 kg Natriumnitrit, 0,3 kg Quecksilberoxyd, 5 kg Arsensäure und 300 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden auf 120 bis 140° erhitzt, bis eine Probe ganz oder fast ganz wasserlöslich geworden ist. Die Weiterverarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

In 300 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden 25 kg Kaliumnitrit, 0,3 kg Quecksilberoxyd, 10 kg kristallisierte Phosphorsäure und 10 kg Anthrachinon eingetragen und das Ganze auf 120 bis 150° bis zur gänzlichen oder annähernden Wasserlöslichkeit erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Erythrooxyanthrachinon geeigneten Zwischenproduktes, darin bestehend, daß man Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure unter Zusatz von Quecksilber oder dessen Salzen mit oder ohne Zusatz von

Borsäure, Arsensäure oder Phosphorsäure so lange erhitzt, bis das Reaktionsgemisch nahezu wasserlöslich geworden ist.

Fr. P. 348926 vom 14. Dezember 1904. E. P. 27373 vom 15. Dezember 1904.

No. 162792. (F. 18601.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Chinizarin.

Vom 3. März 1904.

Ausgelegt den 13. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

In der Patentschrift 97674 ist angegeben, daß durch Oxydation von Erythrooxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure das 1·5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin) entsteht. Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man zu einem ganz anderen Ergebnis, nämlich zu dem 1·4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) gelangt, wenn man Erythrooxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure oxydiert. Da in das Anthrachinon bei gleicher Behandlung zwei Hydroxylgruppen eintreten (vergl. Patent 81245), so war auch im vorliegenden Falle in erster Linie ein analoges Ergebnis unter Bildung von 1·4·5-Trioxyanthrachinon zu erwarten, während in Wirklichkeit aber in sehr glatter Weise Chinizarin entsteht. Bei der Ausführung dieses Verfahrens arbeitet man zweckmäßig unter Zusatz von Borsäure, da dann die Ausbeute an reinem Chinizarin eine bessere ist.

Beispiel:

In eine Lösung von 20 kg Natriumnitrit in 600 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden

30 kg Borsäure und dann 30 kg Erythrooxyanthrachinon eingetragen. Man erhitzt nun auf 180 bis 200°, bis die spektroskopische Prüfung keine weitere Zunahme an gebildetem Chinizarin mehr erkennen läßt. Man läßt hierauf erkalten, verdünnt die Schmelze mit Wasser, erhitzt zum Kochen und filtriert das abgeschiedene Chinizarin ab.

Statt Natriumnitrit können in obigem Beispiel auch andere Nitrite oder salpetrige Säure oder deren Verbindungen, wie z. B. Nitrosylschwefelsäure, verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chinizarin, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, erhitzt.

Fr. P. 350957 vom 23. Januar 1905. E. P. 1499 vom 25. Januar 1905.

No. 158891. (F. 17980.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren, in α -Nitroanthrachinonen bzw. deren Derivaten die Nitrogruppen durch Hydroxylgruppen zu ersetzen.

Vom 8. September 1903.

Ausgelegt den 31. Oktober 1904. — Erteilt den 30. Januar 1905.

Nach den Angaben der Patentschrift 75054 entstehen bei der Einwirkung von wäßrigen Alkalien auf Nitroanthrachinon Zersetzungsprodukte, welche Aminoanthrachinon enthalten.

Es wurde nun die überraschende und technisch äußerst wertvolle Beobachtung gemacht, daß α -Nitroanthrachinone bzw. deren Derivate imstande sind, die Nitrogruppen gegen Hydroxyl auszutauschen, wenn man die Nitro-

verbindungen mit den Hydroxyden der alkalischen Erden erhitzt. Sind neben den Nitrogruppen noch Sulfogruppen vorhanden, so werden diese ebenfalls gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Beispiel 1.

10 kg amorphes 1·5-Dinitroanthrachinon werden mit 10 kg Ätzkalk und 200 l Wasser

12 bis 15 Stunden im Rührwerkautoklaven auf 190 bis 200° C erhitzt. Hierauf wird die Schmelze kochend mit verdünnter Salzsäure zersetzt, filtriert und aus dem Filtrerrückstand durch Kochen mit verdünnter Natronlauge das gebildete Anthrarufin ausgezogen, aus der filtrierten Lösung durch Ansäuern gefällt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Umwandlung des 1·8-Dinitroanthrachinons in Chryszazin, sowie die Überführung von α -Mononitroanthrachinon in Erythroxyanthrachinon erfolgt genau in gleicher Weise.

Beispiel 2.

10 kg 1·8-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium werden mit 10 kg Ätzkalk und 200 l Wasser im Rührwerkautoklaven 12 bis 15 Stunden auf 190 bis 200° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze kochend mit Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Roh-

produkt abgepreßt und ausgewaschen. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht das gebildete 1·8-Dioxyanthrachinon (Chryszazin) in Lösung, es wird aus dieser Lösung mit Säure gefällt, filtriert und nötigenfalls durch Kristallisation gereinigt.

In analoger Weise entsteht 1·5-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin), wenn man im obigen Beispiel die 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäure durch die 1·5-Nitroanthrachinonsulfosäure ersetzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren, in α -Nitroanthrachinonen oder deren Derivaten die Nitrogruppen durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen mit den Hydroxyden der alkalischen Erden erhitzt.

Die Umsetzung dürfte sehr wenig glatt verlaufen.

No. 156960. (F. 18233.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·2·5-Trioxyanthrachinon.

Vom 27. November 1903.

Ausgelegt den 28. Juli 1904. — Erteilt den 24. Oktober 1904.

In der Patentschrift 65182 ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem Anthrachinon beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid in Hexaoxyanthrachinon bezw. in den Schwefelsäureäther desselben übergeführt wird. In Patentschrift 101220 ist dann gezeigt worden, daß, wenn das vorerwähnte Verfahren in der Weise abgeändert wird, daß die oxydierende Wirkung des Schwefelsäureanhydrids abgeschwächt oder erschwert wird, der Bildung des Hexaoxyanthrachinons diejenige einer ganzen Anzahl niedriger hydroxylierter Anthrachinone (Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone) vorausgeht, von denen einzelne so in technisch vorteilhafter Weise gewonnen werden können. Diese Abänderung des Verfahrens besteht im wesentlichen darin, daß die Reaktion bei Gegenwart von Borsäure ausgeführt wird.

Wendet man nun diese Art der Hydroxylierung unter Zusatz von Borsäure auf das Alizarin an, so erzielt man eine bisher bei der Hydroxylierung von Alizarin noch nicht beobachtete Oxydationsstufe. Man erhält nämlich als Hauptprodukt der Reaktion zunächst nicht Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux) vergl. Patent 60855, sondern ein Trioxyanthrachinon, welches sich bei näherer Untersuchung als

1·2·5-Trioxyanthrachinon erwiesen hat. Dasselbe liefert auf Tonerdebeizen Nuancen, die ganz verschieden sind von denen, welche mit den bisher im Handel befindlichen Trioxyanthrachinonen (Anthragallol, Purpurin, Flavo- und Anthrapurpurin) erhalten werden. Sie sind ferner wesentlich röter und klarer als die mit Alizarinbordeaux erhaltenen Nuancen. Vor diesem und dem Anthrarufinbordeaux (Patentschrift 67061) zeichnet sich das 1·2·5-Trioxyanthrachinon auch durch die Eigenschaft aus, wesentlich gleichmäßigere Drucke zu liefern.

Bei der Ausführung des neuen Verfahrens wendet man im allgemeinen die für die Überführung des Alizarins in Alizarinbordeaux üblichen Bedingungen an; nur mit dem Unterschiede, daß man gemäß dem Verfahren der Patentschrift 101220 dabei Borsäure zusetzt.

Die Arbeitsbedingungen können innerhalb gewisser Grenzen schwanken, und zwar wird durch Vermehrung des Borsäurezusatzes die Reaktion verlangsamt, durch Verminderung desselben und durch Erhöhung der Temperatur wird die Oxydation beschleunigt. Auch hier bildet sich als Zwischenprodukt ein Schwefelsäureäther des Farbstoffs, welcher in bekannter Weise zersetzt wird.

Das Verfahren wird erläutert durch folgendes

Beispiel:

In einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel werden 12 kg bei 100° getrockneter Borsäure in 1000 kg Oleum von 80 pCt SO₃-Gehalt gelöst und sodann 80 kg trockenes Alizarin bei 30 bis 35° eingetragen. Man läßt die Schmelze bei 33 bis 36° so lange umrühren, bis eine in üblicher Weise aufgearbeitete Probe in Schwefelsäure die violette Lösungsfarbe des 1·2·5-Trioxyanthrachinons zeigt. Man verdünnt sodann die Schmelze unter Kühlung mit 1000 kg Schwefelsäure von 60° Bé. und läßt sie in Wasser einlaufen. Der abgeschiedene braunrote Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, in heißer verdünnter Natronlauge gelöst, kochend mit verdünnter Säure zersetzt, filtriert und gewaschen. Man erhält eine orangegelbe Paste, welche getrocknet ein orangegelbes Pulver bildet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig wird das 1·2·5-Trioxyanthrachinon in lebhaft rotgefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 273 bis 274° rein erhalten. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder anderen Acetylierungsmitteln erhält man derbe, lebhaft gelb gefärbte Nadeln der Triacetylver-

bindung vom Schmelzpunkt 227 bis 228°. Das 1·2·5-Trioxyanthrachinon löst sich in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe und zeigt in dieser Lösung im Spektroskop drei verwaschene Streifen im Rot, Gelb und Blaugrün. Durch Borsäure schlägt die Farbe der Lösung in Blau um, ohne daß das spektroskopische Bild wesentlich verändert wird. In wäßrigem Alkali löst es sich mit rotvioletter Farbe, welche sich durch überschüssiges Alkali nur wenig ändert, in alkoholischem Alkali mit violettblauer Farbe, die ein charakteristisches Spektrum (drei Bänder im Orange, Gelb und Grün) zeigt. Auf tonerdegebeizter Baumwolle erhält man klare, lebhaft blaurote Töne, auf chromierter Baumwolle lebhaft blauviolette Töne.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·2·5-Trioxyanthrachinon, darin bestehend, daß man Alizarin unter Zusatz von Borsäure mit rauchender Schwefelsäure bzw. Schwefelsäureanhydrid oxydiert.

Fr. P. 342195 vom 11. April 1904. A. P. 772857 vom 18. August 1904. E. P. 8282 vom 11. April 1904.

No. 178631. (F. 19548.) Kl. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·2·5-Trioxyanthrachinon bzw. dessen 3-Sulfosäure.

Vom 29. November 1904.

Ausgelegt den 16. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Verschmilzt man die in der Patentschrift 172688 beschriebenen Alizarinmono- und disulfosäuren (1·2·5- und 1·2·3·5-) mit Ätz- bzw. Erdalkalien, so gelangt man in glatter Weise zu dem 1·2·5-Trioxyanthrachinon (D. R. P. 156960) bzw. dessen 3-Sulfosäure, welche letztere durch Abspalten der Sulfogruppe glatt in 1·2·5-Trioxyanthrachinon übergeht.

Der glatte Verlauf dieser Reaktion war ohne weiteres nicht zu erwarten, da bekanntlich Anthrachinon- α -sulfosäuren, welche die Sulfogruppen in einem nicht substituierten Kern haben, durch Ätzalkalien leicht aufgespalten werden (vergl. z. B. die französische Patentschrift 336938). Zudem gelangt man auf die angegebene Weise leicht und glatt zu dem 1·2·6-Trioxyanthrachinon, während nach dem Verfahren des D. R. P. 156960 leicht nebenher die Bildung höherer Hydroxylierungsstufen stattfindet.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

100 kg alizarin-3·5-disulfosaures Natron werden mit 200 kg Natronhydrat und 40 kg Wasser so lange unter Umrühren auf 180 bis 220° erhitzt, bis die anfangs violettblaue Farbe einer in Wasser gelösten Probe in rotviolett übergegangen ist. Man zerlegt die in 1000 kg Wasser gelöste Schmelze in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure, wobei sich das Natronsalz der 1·2·5-Trioxyanthrachinon-3-sulfosäure in gelben Flocken abscheidet. Man filtriert nach dem Erkalten ab und reinigt durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Auswaschen mit Kochsalz.

Die Lösung der Sulfosäure in verdünnter Natronlauge ist rotviolett, die Lösung in Schwefelsäure ist karminrot und schlägt auf Zusatz von Borsäure in blauviolett um. Diese Lösung zeigt starke rote Fluoreszenz und im Spektroskop zwei kräftige Bänder in orange und grün. Die 1·2·5-Trioxyanthrachinon-3-

sulfosäure färbt tonerdegebeizte Wolle in roten, chromgebeizte in bordeaux Tönen an.

Durch Abspalten der Sulfogruppe gelangt man leicht und glatt zu dem technisch sehr wertvollen 1·2·5-Trioxyanthrachinon.

Beispiel 2.

50 kg alizarin-5-sulfosaures Natron werden mit 150 kg Ätznatron und 30 kg Wasser bei 180 bis 200° so lange verschmolzen, bis eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze nicht mehr die blaue Farbe der Alizarinsulfosäure, sondern die violette Farbe des 1·2·5-Triox-

anthrachinons zeigt und man beim Ansäuern gelbe wasserunlösliche Flocken des Trioxyanthrachinons erhält. Man löst die Schmelze in 1000 l Wasser, fällt kochend mit verdünnter Mineralsäure, preßt das abgeschiedene Trioxyanthrachinon und wäscht säurefrei.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·2·5-Trioxyanthrachinon bzw. dessen 3-Sulfosäure, darin bestehend, daß man Alizarin-5-sulfosäure bzw. Alizarin-5·3-disulfosäure mit Ätzalkalien bzw. Erdalkalien erhitzt.

No. 161026. (F. 18376.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·4·8-Trioxyanthrachinon.

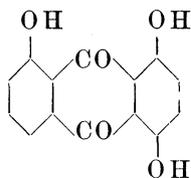
Zusatz zum Patente 156960 vom 27. Oktober 1903.

Vom 10. Januar 1904.

Ausgelegt den 6. Februar 1905. — Erteilt den 25. April 1905.

Im Hauptpatent wurde gezeigt, daß, wenn man Alizarin (1·2-Dioxyanthrachinon) unter Zusatz von Borsäure mit einem Überschuß von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure behandelt, es möglich ist, die Hydroxylierung auf der Trioxyanthrachinonstufe festzuhalten, indem dabei das 1·2·5-Trioxyanthrachinon entsteht, während bekanntlich ohne Borsäure die Hydroxylierung direkt zu höher hydroxylierten Derivaten (Tetra- und Hexaoxyanthrachinon) führt.

Es wurde nun gefunden, daß man ein analoges Resultat erhält, wenn man Chryszin (1·8-Dioxyanthrachinon) nach dem Verfahren des Hauptpatentes behandelt. Man erhält dann das bisher noch nicht beschriebene 1·4·8-(= 1·4·5-) Trioxyanthrachinon



während, wenn man ohne Borsäure arbeitet, die Oxydation sehr rasch zu den höher hydroxylierten Körpern (bis zum 1·2·4·5·7·8-Hexaoxyanthrachinon) führt.

Im vorliegenden Falle verläuft die Oxydation anders als bei den andern α -Dioxyanthrachinonen. So liefert das dem Chryszin am nächsten stehende α -Dioxyanthrachinon, das

Anthrarufin, bei der Oxydation ein von dem 1·4·8-Trioxyanthrachinon verschiedenes Produkt, dessen eine Hydroxylgruppe aller Wahrscheinlichkeit nach sich nicht in der α -Stellung befindet. Bei der Behandlung von Chinizarin mit rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure entsteht ebenfalls kein α -Trioxyanthrachinon, es bildet sich vielmehr direkt das Alizarin-Bordeaux.

Das 1·4·8-Trioxyanthrachinon kann nach dem vorliegenden Verfahren leicht in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute erhalten werden. In der Oleumschmelze befindet sich die Substanz in Form eines Schwefelsäureäthers (Zwischenprodukt), welcher in bekannter Weise verseift wird.

Beispiel:

10 kg Chryszin werden in eine Lösung von 3 kg bei 100° getrockneter Borsäure in 200 kg Oleum von 80 pCt SO_3 -Gehalt bei einer Temperatur von 25 bis 35° eingetragen. Man läßt bei dieser Temperatur so lange stehen, bis eine aufgearbeitete und in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Probe erkennen läßt, daß die Umwandlung in 1·4·5-Trioxyanthrachinon beendet ist, was nach etwa 6 Stunden der Fall ist. Man gießt nun die Schmelze in 200 kg Schwefelsäure von 60° Bé. und gießt dieses Gemisch in Wasser. Der abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, in verdünnter heißer Natronlauge gelöst, die Lösung kochend mit Schwefelsäure zersetzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Durch Um-

kristallisieren aus Pyridin kann das 1·4·5-Trioxyanthrachinon ganz rein erhalten werden. Es löst sich schwer in Alkohol, etwas leichter in kochendem Eisessig mit rotgelber Farbe. Noch leichter ist der Körper löslich in heißem Nitrobenzol oder Pyridin, woraus er in braunroten Nadeln oder Blättchen mit grünem Reflex kristallisiert. Die Lösung in Natronlauge ist violett. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Substanz mit violetter Farbe löslich, welche auf Zusatz von Borsäure etwas blauer wird und dann eine rote Fluoreszenz und ein scharfes und charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt, bestehend aus einem starken Band im Gelb und einem schwachen im Grün.

Der Körper ist identisch mit demjenigen Trioxyanthrachinon, welches aus α -Nitrochinizarin (Patent 90041) durch Ersatz der Nitrogruppe durch Hydroxyl (z. B. nach dem Verfahren des Patentes 145238) entsteht, wodurch sich seine Konstitution ergibt.

Infolge der Chinizarinstellung zweier Hydroxylgruppen bildet das 1·4·8-Trioxyanthrachinon ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen der Chinizarinblau- und Chinizarinröthreihe.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 156960, Kl. 22 b, geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung von 1·4·8-Trioxyanthrachinon das 1·8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) unter Zusatz von Borsäure mit einem Überschuß von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und das dabei entstehende Zwischenprodukt (Schwefelsäureäther) verseift.

Fr. P. 342195. Zusatz vom 11. August 1904.
E. P. 17589 vom 12. August 1904.

No. 163041. (F. 18599.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·4·8-Trioxyanthrachinon.

Vom 3. März 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Durch die Patentschrift 81245 der Kl. 22 ist es bekannt, daß man das Anthrachinon durch salpetrige Säure zu 1·4-Dioxyanthrachinon oxydieren kann. Es war hiernach zu erwarten, daß das 1·8-Dioxyanthrachinon, welches in beiden Seitenkernen je eine Hydroxylgruppe in α -Stellung besitzt und dadurch dem Angriffe von Oxydationsmitteln auf beiden Seiten in gleicher Weise zugänglich gemacht ist, in der Hauptsache durch gleichzeitigen Eintritt von je einer Hydroxylgruppe in Parastellung zu den vorhandenen Hydroxylgruppen, das 1·4·5·8-Tetraoxyanthrachinon liefern würde.

Dies ist jedoch nicht der Fall; die Oxydation findet vielmehr zunächst, auch bei Anwendung hoher Temperaturen, nur in dem einen Kern statt, und man gelangt so in sehr glatter Weise zu dem technisch wichtigen 1·4·8-Trioxyanthrachinon.

Beispiel.

In 600 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden unter Rühren 8 1/2 kg Natriumnitrit

gelöst, hierauf 25 kg kristallisierte Borsäure und dann 30 kg Chrysazin zugegeben.

Man erhitzt nun auf 170 bis 180°, wobei die Bildung des 1·4·8-Trioxyanthrachinons, welche spektroskopisch leicht verfolgt werden kann, alsbald beginnt. Wenn die spektroskopische Prüfung keine weitere Zunahme an gebildetem Trioxyanthrachinon mehr erkennen läßt, läßt man erkalten, verdünnt die Schmelze mit Wasser und filtriert das abgeschiedene 1·4·8-Trioxyanthrachinon (vergl. die Patentschrift 161026 der Kl. 12 q) ab.

Statt Natriumnitrit können in obigem Beispiel auch andere salpetrige Salze oder Nitrosylschwefelsäure oder ähnliche Substanzen verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·4·8-Trioxyanthrachinon, darin bestehend, daß man 1·8-Dioxyanthrachinon (Chrysazin) mit salpetriger Säure oder deren Verbindungen, zweckmäßig bei Gegenwart von Borsäure, oxydiert.

Fr. P. 342195. Zusatz vom 11. August 1904.

No. 162035. (F. 18674.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate.

Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 16. März 1905. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Es wurde gefunden, daß die direkte Hydroxylierung von Anthrachinon, Oxyanthrachinonen, Aminoanthrachinonen und den Derivaten dieser Körper durch bloßes Erhitzen mit konzentrierter oder schwachrauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure*), ganz bedeutend leichter und schneller vor sich geht, wenn die Reaktion bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder den Verbindungen dieser Elemente bewerkstelligt wird. Es genügen schon ganz geringe Mengen dieser Substanzen, um einen ganz bedeutenden Effekt zu erzielen, so daß deren Wirkungsweise als eine sogenannte katalytische aufzufassen ist. Durch diese Momente wird das Verfahren zu einem technisch besonders vorteilhaften.

Von dem Verfahren des Patentes 153129 der Kl. 22 b unterscheidet sich das vorliegende prinzipiell dadurch, daß ein besonderes Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure usw., nicht zugesetzt wird. Dadurch gestaltet sich das vorliegende Verfahren zugleich erheblich einfacher und billiger.

Beispiel 1.

10 kg trockenes Alizarinbordeaux werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und 0,5 kg seleniger Säure (SeO₂) auf 170 bis 180° erhitzt. Die Oxydation zu 1·2·4·5·6·8-Hexaoxyanthrachinon (Patent 81481), wobei Alizarin-Pentacyanin als Zwischenstufe auftritt, ist sehr rasch beendet. Durch spektroskopische Beobachtung kann diese verfolgt und deren Endpunkt festgestellt werden. Die erkaltete Schmelze wird hierauf in Wasser geschissen und das abgeschiedene Hexaoxyanthraconon abfiltriert.

Beispiel 2.

10 kg Anthrachryson werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé., 5 kg kristallisierter Borsäure und 0,5 kg Mercurosulfat auf 200 bis 250° so lange erhitzt, bis die spektroskopisch feststellbare Umwandlung in 1·2·4·5·6·8-Hexaoxyanthrachinon (Patent 81481) beendet ist. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie in Beispiel 1. Statt vom Anthrachryson kann man auch von symmetrischer Dioxybenzoesäure ausgehen, welche durch die Einwirkung der

Schwefelsäure zunächst zu Anthrachryson kondensiert wird.

Beispiel 3.

10 kg Chrysazin werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé., 10 kg Borsäure und 0,2 kg Quecksilberoxyd auf 180 bis 200° erhitzt. Hierbei wird das Chrysazin in das im Patent 161026 der Kl. 12 q beschriebene 1·4·8-Trioxanthrachinon übergeführt, welches auf bekannte Weise isoliert wird. Das Ende der Reaktion wird durch spektroskopische Beobachtung ermittelt.

Bei stärkeren Reaktionsbedingungen (höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer) wird als Endprodukt der Hydroxylierung 1·2·4·5·6·8-Hexaoxyanthrachinon erhalten, wobei als Zwischenstufen 1·2·4·8- und 1·4·5·8-Tetraoxyanthrachinon nachgewiesen wurden.

Beispiel 4.

10 kg Anthrachinon werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé., 10 kg Borsäure und 0,4 kg Quecksilberoxyd auf 200 bis 250° erhitzt, bis die Lösung rot geworden ist und ein intensives Chinizarinspektrum zeigt. Man gießt nun in Wasser, filtriert den abgeschiedenen, lebhaft roten Niederschlag ab (in Lösung gehen kleine Mengen von Chinizarinsulfosäure), wäscht ihn aus, löst in heißer verdünnter Natronlauge, filtriert von unangegriffenem Anthrachinon ab und fällt aus dem Filtrat das Chinizarin mit Säure aus.

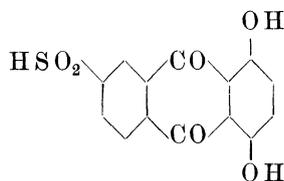
Beispiel 5.

10 kg 1-Aminoanthrachinon werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé., 5 kg Borsäure und 0,5 kg Mercurosulfat auf 190 bis 200° erhitzt, bis die Schmelze infolge Bildung von 1·4-Aminoxyanthrachinon (Patent 94396, Kl. 22) eine intensiv rote Farbe angenommen hat, welche sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt dann erkalten, gießt in Wasser und filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab. Die Reinigung bzw. Trennung des so erhaltenen 1·4-Aminoxyanthrachinons von etwa unverändertem Aminoanthrachinon kann nach dem üblichen Verfahren geschehen, z. B. durch Auskochen mit 20 prozentiger Schwefelsäure, welche in der Hitze das Aminoxyanthrachinon löst, oder durch Ausziehen des letzteren durch heiße, sehr verdünnte Natronlauge.

*) Vergl. z. B. die Patente 6,441,882,481, 81959, 81960, 81961, 81962, 83055 (Beispiel 3),

Beispiel 6.

10 kg anthrachinon- β -monosulfosaures Natrium werden mit 200 kg Schwefelsäure von 66° B \acute{e} ., 5 kg Borsäure und 0,4 kg Quecksilberoxyd auf 190 bis 200° erhitzt. Die Lösung nimmt infolge Bildung von Chinizarinsulfosäure (Patent 84505, Kl. 22)



bald eine goldgelbe Farbe mit intensiv grünger Fluoreszenz an. Wenn die Farbe bei

weiterem Erhitzen nicht mehr intensiver wird, läßt man erkalten, gießt in Wasser und salzt die Chinizarinsulfosäure aus. Durch Umkristallisieren kann sie rein erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen Derivate, darin bestehend, daß man diese Körper mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure, bei Gegenwart von Selen oder Quecksilber oder Verbindungen dieser Elemente erhitzt.

Fr. P. 348927 vom 14. Dezember 1904. E. P. 27374 vom 15. Dezember 1904.

No. 172688. (F. 19481.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren.

Zusatz zum Patente 155045 vom 15. April 1903.

Vom 8. November 1904.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

In der Patentschrift 155045 wurde gezeigt, daß man in die Anthrachinon- α -sulfosäure durch Behandeln derselben mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure Hydroxylgruppen einführen kann.

Es wurde nun gefunden, daß die Einführung von Hydroxylgruppen in die Anthrachinon- α -sulfosäure ebenfalls gelingt, wenn man statt des in dem Verfahren der genannten Patentschrift als Oxydationsmittel verwendeten hochprozentigen Oleums Oleum von geringerer Konzentration verwendet.

Man erhält so zunächst Dioxyanthrachinon- α -sulfosäuren, und zwar Alizarin- und Chinizarin- α -sulfosäure, welche durch weitere Oxydation leicht in Purpurin- α -sulfosäure übergehen. Häufig tritt neben der Oxydation auch eine weitere Sulfierung der erhaltenen Oxyanthrachinonsulfosäuren ein, so daß man z. B. als Endprodukt der Reaktion eine Purpurin- α - β -disulfosäure erhält. Wendet man statt der Anthrachinon- α -monosulfosäure Anthrachinon- α -disulfosäuren (1 : 5- bzw. 1 : 8-Disulfosäure) an, so erhält man, indem eine Sulfogruppe abgespalten wird, die gleichen Produkte.

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von dem in der Patentschrift 154337 beschriebenen dadurch, daß bei letzterem Verfahren der Zusatz von Oxydationsmitteln nötig ist, während bei vorliegendem Verfahren die

Oxydation lediglich durch die rauchende Schwefelsäure bewirkt wird.

Das neue Verfahren besteht im allgemeinen darin, daß man Anthrachinon- α -sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure, die weniger als 45 pCt SO_3 enthält, mit oder ohne Zusatz von Borsäure erwärmt und die Oxydation unterbricht, wenn die gewünschte Oxydationsstufe erreicht ist. Setzt man der Oxydationsschmelze geringe Mengen Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen zu, welche lediglich als Kontaksubstanzen dienen, so wird in manchen Fällen der Oxydationsvorgang wesentlich beschleunigt.

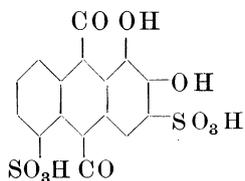
Selbstverständlich kann man statt der Anthrachinon- α -sulfosäure auch die α -Oxyanthrachinon- α -sulfosäuren (1 : 5- und 1 : 8-Oxyanthrachinonsulfosäure), wie man sie beispielsweise durch partielles Verschmelzen der entsprechenden Disulfosäuren erhält, verwenden; man erzielt dabei dieselben Resultate wie bei Anwendung der nicht hydroxylierten Anthrachinon- α -sulfosäure. Auch kann man die Darstellung der Anthrachinon- α -sulfosäuren mit der Oxydation derselben in eine Operation vereinigen indem man Anthrachinon nach dem Verfahren der Patentschriften 149801 bzw. 157123 sulfiert und das Erhitzen der Sulfierungsschmelze so lange fortsetzt, bis die Hydroxylierung eingetreten ist.

Beispiel 1.

(Alizarin 3·5-Disulfosäure.)

50 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit 10 kg Borsäure (bei 100° entwässert) und 500 kg Oleum, 40 prozentig, mehrere Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Nach dem Erkalten läßt man die Schmelze in 1000 kg Eiswasser einlaufen und kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem Kristallbrei von Monokaliumsalz einer neuen Alizarindisulfosäure, während in der Mutterlauge die gleichzeitig entstandene Chinizarin- α -monosulfosäure gelöst bleibt und durch Kochsalz ausgefällt werden kann. Die abgetrennte Alizarindisulfosäure wird durch Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kochsalz gereinigt.

Von der in der Patentschrift 56952 beschriebenen Alizarindisulfosäure unterscheidet sich diese neue Sulfosäure dadurch, daß ihre Lösung in Schwefelsäure gelb ist, sowie durch die gelbrote Farbe der Lösung in Schwefelborsäure, welche bei der obengenannten Alizarindisulfosäure rotbraun ist. Außerdem färbt sie tonerdegebeizte Wolle wesentlich gelbstichiger an. Die Alizarin-3·5-disulfosäure färbt auf tonerdegebeizter Wolle ein leuchtendes Rot, auf chromierter Wolle bordeauxrot; die Ausfärbungen sind wesentlich blauer als diejenigen der Alizarin- β -monosulfosäure. Sie hat wahrscheinlich folgende Formel:



Beim Erhitzen mit 70 prozentiger Schwefelsäure auf etwa 180° erhält man Alizarin-5-sulfosäure.

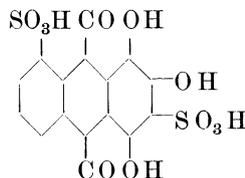
Beispiel 2.

(Purpurin-3·8-disulfosäure.)

50 kg anthrachinon-1·5-disulfosaures Kalium werden mit 10 kg Borsäure (bei 100° entwässert) und 500 kg Oleum, 40 prozentig, mehrere Stunden im Druckkessel unter Umrühren auf 130 bis 135° (6 bis 7 Atm.) erhitzt. Die erkaltete Schmelze läßt man in 3000 kg Eiswasser einlaufen und kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Beim Erkalten erhält man einen kristallinen Brei des Monokaliumsalzes einer Purpurindisulfosäure. Durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure erhält man die freie Sulfosäure in Gestalt

bronzeglänzender, gelbroter Blättchen oder zugespitzter Prismen. Die so erhaltene Purpurindisulfosäure färbt auf tonerdegebeizter Wolle ein sehr klares lebhaftes Rot, auf chromierter Wolle bordeauxrot.

Die Purpurindisulfosäure besitzt sehr wahrscheinlich die Formel:



da man durch Erhitzen mit 70 prozentiger Schwefelsäure auf etwa 180° die in der Patentschrift 155045 beschriebene Purpurin- α -monosulfosäure erhält. Umgekehrt läßt sich diese Purpurin- α -monosulfosäure durch Erwärmen mit schwachem Oleum in Purpurin-3·8-disulfosäure überführen. Durch Erhitzen mit 70 prozentiger Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilbersalzen erhält man Purpurin.

In gleicher Weise verläuft die Reaktion, wenn man in obigem Beispiel die Anthrachinon-1·5-disulfosäure durch Anthrachinon-1·8-disulfosäure ersetzt.

Beispiel 3.

50 kg 1·8-Anthrachinondisulfosäure werden mit 500 kg rauchender Schwefelsäure von 20 pCt SO_3 -Gehalt auf 130 bis 140° erhitzt, bis keine weitere Zunahme an Purpurin-3·8-disulfosäure mehr wahrzunehmen ist und eine Probe sich purpurrot in Natronlauge löst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der im Beispiel 2 angegebenen Weise.

Beispiel 4.

100 kg 1·8-oxyanthrachinonsulfosaures Kalium werden mit 30 kg kristallisierter Borsäure, 2 kg Quecksilberoxyd und 1000 kg Oleum von 20 pCt SO_3 -Gehalt so lange erhitzt, bis eine aufgearbeitete Probe in Natronlauge rein blau löslich ist und die Lösung derselben in Schwefelsäure auf Zusatz von Borsäure das Spektrum der Chinizarin- $\alpha\beta$ -disulfosäure zeigt. Man läßt die Schmelze in 6000 kg Eiswasser laufen, kocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, und salzt mit Chlorkalium aus. Intermediär entsteht bei der Reaktion die in Beispiel 1 erwähnte Chinizarin- α -monosulfosäure. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. erhält man aus der Chinizarindisulfosäure die Chinizarin- α -monosulfosäure. Dieselbe unterscheidet sich von der in der Patentschrift 84505 beschriebenen Chinizarinsulfosäure dadurch, daß ihre Lösung in

konzentrierter Schwefelsäure ein Spektrum zeigt, welches gegenüber dem Spektrum der letztgenannten Chinizarinsulfosäure nach Rot verschoben ist. Die Ausfärbung der Chinizarin- α -sulfosäure auf tonerdegebeizter Wolle ist gelbstichiger als diejenige der Chinizarinsulfosäure des Patentes 84505. Führt man den oben beschriebenen Prozeß bei energischeren Reaktionsbedingungen aus, indem man beispielsweise stärkeres Oleum verwendet und so lange erhitzt, bis sich eine Probe rot in Alkali löst, so erhält man die in Beispiel 2 beschriebene Purpurindisulfosäure.

Beispiel 5.

50 kg Anthrachinon werden mit 5 kg Borsäure, 1 kg Quecksilber und 500 kg Oleum von 40 pCt SO_3 -Gehalt im Druckkessel unter Umrühren auf 130 bis 135° erwärmt, bis die Purpurin- α - β -disulfosäure gebildet ist. Man gießt nun die erkaltete Schmelze in 3000 bis 4000 kg Eiswasser und salzt kochend mit Chlorkalium aus.

Die Eigenschaften der so erhaltenen Di- bzw. Trioxyanthrachinonsulfosäuren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Lösung in				Spektrum in Schwefelsäure + Borsäure
	Wasser	verdünnter Natronlauge	Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure	
1. Chinizarin- α -sulfosäure	rötlichgelb	violettblau	rot	rot mit starker gelber Fluoreszenz	2 Bänder im Grün
2. Chinizarin- α - β -disulfosäure	rötlichgelb	grünlichblau	rot	fuchsinrot mit gelber Fluoreszenz	2 Bänder im Grün gegen Chinizarin- α -sulfosäure nach Rot verschoben
3. Alizarin-5-sulfosäure	sehr schwer löslich, gelb	blau	braunrot	rötlichgrau	—
4. Alizarin-3.5-disulfosäure	gelb	blau	orange gelb	gelbrot	—
5. Purpurin-3.8-disulfosäure	orange	karminrot	orange	rot mit schwacher gelber Fluoreszenz	2 Bänder im Grün

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des durch Hauptpatent 155045 geschützten Verfahrens zur Hydroxylierung von Anthrachinon- α -sulfosäure, darin bestehend, daß man, anstatt wie im Verfahren des Hauptpatentes Anthrachinon- α -sulfosäure mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure zu behandeln, hier zwecks Darstellung von Di- bzw. Trioxyanthrachinon- α -sulfosäuren die Anthrachinon- α -sulfosäuren mit niedrigerprozentiger rauchender Schwefelsäure (bis zu 45 pCt Anhydridgehalt) mit oder ohne Zusatz von Borsäure erhitzt, bis Di- bzw. Trihydroxylierung eingetreten ist.
2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend,

daß man an Stelle der Anthrachinon- α -sulfosäure α -Oxyanthrachinon- α -sulfosäuren verwendet.

3. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Darstellung der Anthrachinon- α -sulfosäuren mit der Oxydation derselben zu den Di- bzw. Trioxyanthrachinon- α -sulfosäuren in einer Operation vereinigt und dementsprechend Anthrachinon nach dem Verfahren der Patente 149801 bzw. 157123 mit rauchender Schwefelsäure sulfiert und die erhaltenen Sulfierungsschmelzen bis zur Bildung der Di- bzw. Trioxyanthrachinon- α -sulfosäuren erhitzt.

No. 165860. (F. 19329.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

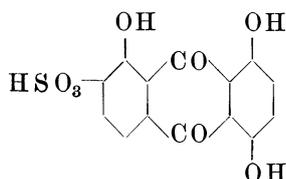
Verfahren zur Darstellung neuer Polyoxyanthrachinone.

Vom 24. September 1904.

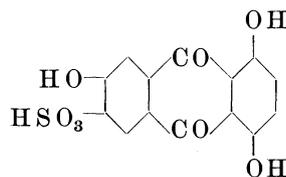
Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Sulfiert man 1·4·5-Trioxyanthrachinone oder Alizarinbordeaux nach dem üblichen Verfahren, so erhält man keine einheitlichen Produkte, sondern ein Gemenge schwer trennbarer verschiedener Sulfosäuren. Gleichzeitig findet durch die Schwefelsäure leicht eine Oxydation (Einführung weiterer Hydroxylgruppen) statt.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man obige Oxyanthrachinone bei Gegenwart von Borsäure sulfiert. Es entstehen hierbei glatt und ohne Oxydationserscheinungen einheitliche Sulfosäuren, welche leicht in reinem Zustande isoliert werden können. Ihre Konstitution ist wahrscheinlich:



und



Die so erhaltenen Sulfosäuren sind dadurch besonders wertvoll, daß sie sich mit primären Arylaminen glatt zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt und mithin direkt wasserlösliche, zum Färben geeignete Produkte erhalten werden.

Beispiel:

10 kg 1·4·5-Trioxyanthrachinon werden in eine Lösung von 10 kg kristallisierter Borsäure in 200 kg 30prozentiger rauchender Schwefelsäure eingetragen und auf 130° bis

zur Wasserlöslichkeit erhitzt. Man gießt hierauf in 1000 l Eiswasser, wobei die freie Sulfosäure ausfällt. Dieselbe kann in bekannter Weise in das saure Natriumsalz übergeführt werden, welches schöne orangerote Kristalle bildet. Ihre Lösung in Wasser ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge violettblau. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, wird durch Borsäure etwas röter und klarer mit roter Fluoreszenz und zeigt dann ein Spektrum, welches gegenüber demjenigen des 1·4·5-Trioxyanthrachinons etwas nach Grün verschoben ist. In ganz analoger Weise wird mittelst Borsäure die neue Sulfosäure aus Alizarinbordeaux hergestellt.

Das Natronsalz derselben bildet orangerote Kristalle, die Lösung in Wasser ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge blau gefärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaurot und zeigt ein Spektrum, bestehend aus einem Bande in Gelb und einem etwas schwächeren in Grün. Durch Borsäure wird die schwefelsaure Lösung intensiv blau und zeigt nun ein Spektrum, bestehend aus einem starken Streifen in Orange und einem zwischen Gelb und Grün.

Chromierte Wolle wird durch die beiden Sulfosäuren in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Nuancen angefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des 1·4·5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux, welche sich mit primären Arylaminen zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, darin bestehend, daß man die genannten Oxyanthrachinone unter Zusatz von Borsäure sulfiert.

Fr. P. 354076 vom 28. April 1905 (Konvention vom 23. September 1904). E. P. 9138 vom 1. Mai 1905.

No. 158413. (F. 17546.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure.

Vom 3. Mai 1903.

Ausgelegt den 24. Oktober 1904. — Erteilt den 9. Januar 1905.

Nach den bisherigen Erfahrungen werden Anthrachinon und Anthrachinonsulfosäuren nur dann durch Schwefelsäure oxydiert, wenn man diese in Form von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verwendet (vergl. die Patentschrift 65182). Als Produkte der Reaktion entstehen sofort Oxyanthrachinone. Läßt man dagegen rauchende Schwefelsäure von weniger als 40 pCt Anhydridgehalt bei einer 100° übersteigenden Temperatur auf Anthrachinon bezw. Anthrachinon-2-sulfosäure einwirken, so werden hierdurch nur Sulfogruppen eingeführt.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei derselben Behandlung von Anthrachinon-1-sulfosäure keine weitere Sulfurierung — wie zu erwarten war —, sondern lediglich eine Oxydation stattfindet und 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure gebildet wird. Das Verfahren ist demnach vollkommen verschieden von dem im Patent 155045, Kl. 22 b, beschriebenen, nach welchem aus der Anthrachinon-1-sulfosäure durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 80 pCt Anhydridgehalt bei 30° eine Purpurin- α -sulfosäure entsteht.

Beispiel:

10 kg scharf getrocknetes anthrachinon- α -monosulfosaures Natron (vergl. Patent 149801,

Kl. 12 o) werden in 30 kg 25 bis 30 prozentiges Oleum eingetragen und 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in kaltes Wasser eingetragen und in üblicher Weise auf das Natronsalz verarbeitet.

Dieses stellt ein gelbes Pulver dar, ist in heißem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung in mikrokristallinen Nadelchen aus. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist gelb und schlägt auf Zusatz von Alkalien in ein tiefes Rot um. Die Säure charakterisiert sich demnach als eine Oxysulfosäure, und zwar als eine 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure, da sie beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck in Anthrarufin übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon-1-sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure von weniger als 44 pCt Anhydridgehalt bei einer 100° übersteigenden Temperatur behandelt.

No. 158277. (F. 18447.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonglykolsäuren bezw. deren Estern.

Vom 27. Januar 1904.

Ausgelegt den 17. Oktober 1904. — Erteilt den 2. Januar 1905.

Läßt man Monohalogenessigestere auf Salze von Oxyanthrachinonen einwirken, so werden den Phenoxycyessigestern (Hantzsch, Ber. 19, 1296) entsprechende Glykolsäurederivate gebildet, die als Oxyanthrachinonglykolsäureester bezeichnet werden. Diese Reaktion war nicht vorauszusehen. Denn es war nicht anzunehmen, daß die Halogenessigestere sich Oxyanthrachinonen gegenüber reaktionsfähiger als die entsprechenden Halogenalkyle erweisen würden; von diesen weiß man aber insbesondere durch die Untersuchungen von Liebermann und

Jellinek (Ber. 21, 1167), daß ihre Umsetzung sehr schwer und einigermaßen glatt nur bei Anwendung eines großen Überschusses von Natronlauge oder einer sehr hohen Temperatur, also unter Arbeitsbedingungen stattfindet, die im vorliegenden Fall von vornherein ausgeschlossen sind.

Die neuen Ester sind durchwegs gut kristallisierende Körper. Sie werden durch Alkalien leicht verseift und in oxyanthrachinonglykolsaure Salze übergeführt, aus deren wäßriger Lösung die im allgemeinen recht be-

ständigen Glykolsäuren durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt werden.

Oxyanthrachinonglykolsäuren und -glykolsäureester sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel 1.

2-Oxyanthrachinonglykolsäure- äthylester.

1 Teil Natriumsalz vom 2-Oxyanthrachinon wird mit 3 Teilen Chloressigsäureäthylester während 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Der so erhaltene 2-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester bildet gelblichweiße Nadeln, die bei 135° schmelzen und bei höherer Temperatur unersetzt destillieren. Er ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer dagegen in Ligroin. Die Lösung in organischen Lösungsmitteln ist schwach gelblich, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure orange gelb gefärbt. Aus der letzteren wird durch Wasserzusatz der Körper unverändert abgeschieden. Versetzt man die warme alkoholische Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Natronsalz der Oxyanthrachinonglykolsäure in fast weißen Kristallen ab, die sich in Wasser mit schwach gelber Farbe lösen. Die aus der wäßrigen Lösung durch Säuren gefällte 2-Oxyanthrachinonglykolsäure ist, aus Eisessig umkristallisiert, ein gelblichweißes kristallinisches Pulver, das bei 234 bis 235° schmilzt und in indifferenten Lösungsmitteln schwerer löslich ist als der entsprechende Äthylester.

Analog dem 2-Oxyanthrachinon verhält sich das 1-Oxyanthrachinon. Der 1-Oxyanthrachinonglykolsäureäthylester kristallisiert in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 175°.

Beispiel 2.

Alizarin-2-glykolsäureäthylester.

Zur Darstellung dieses Körpers wird eine Mischung von 1 Teil Dinatriumsalz von Alizarin und 3 Teilen Chloressigsäureäthylester 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht in bekannter Weise. Der erhaltene Ester kristallisiert aus Benzol oder Eisessig in orange gelben Blättchen, die bei 165 bis 166° schmelzen. Er ist in Soda unlöslich, gibt aber mit verdünnter Natronlauge ein rotes, sehr schwer lösliches Natronsalz, das durch Erhitzen mit überschüssigem

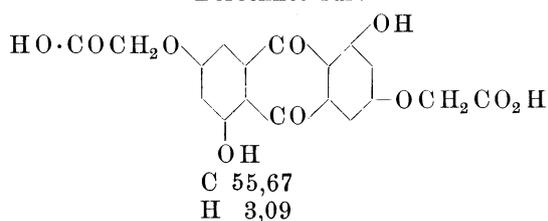
Alkali in das in Wasser mit roter Farbe leicht lösliche Natronsalz der Alizinglykolsäure übergeführt wird. Die entsprechende Glykolsäure wird aus Eisessig in kleinen orange gelben Kristallen erhalten, die bei 267 bis 268° schmelzen. Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht ein Nitroderivat, das beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure Purpurin liefert und somit als 4-Nitroalizarin-2-glykolsäure bezeichnet werden muß.

Beispiel 3.

Anthrachryson-3·7-diglykolsäure- äthylester.

1 Teil Tetranatriumsalz vom Anthrachryson wird mit 4 bis 5 Teilen Bromessigsäureäthylester während 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten der Mischung wird der abgeschiedene Glykolsäureester durch Filtration getrennt. Er kristallisiert aus Eisessig in gelben, bei 227 bis 229° schmelzenden Nadeln, die ihre Farbe mit Sodalösung nicht ändern, während durch verdünnte Natronlauge ein orangefarbenes unlösliches Salz gebildet wird. Durch Behandeln mit Natronlauge in Gegenwart von Alkohol entsteht das in Alkohol unlösliche rotbraune Natronsalz der Anthrachrysonglykolsäure. Diese wird aus der wäßrigen Lösung des Salzes durch Mineralsäuren als gelber Niederschlag gefällt. Sie ist in allen indifferenten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt über 290°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

Berechnet für:



Gefunden:

C 55,66
H 3,25

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonglykolsäuren bzw. deren Estern, dadurch gekennzeichnet, daß man Monohalogenessigestern auf Salze von Oxyanthrachinonen einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG K. 30823. KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäurederivaten des Anthrachinons.

Vom 3. Dezember 1904.

Zurückgezogen März 1907.

Ausgelegt den 29. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäurederivaten des Anthrachinons, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man Dinitroanthrachinon in Gegenwart von wäßrigen Alkalien mit Thioglykolsäure behandelt.

No. 158278. (F. 18507). KL. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Dimethoxyanthrachinon.

Vom 11. Februar 1905.

Ausgelegt den 17. Oktober 1904. — Erteilt den 2. Januar 1905.

Nach den Patenten 75054 und 77818 werden beim Behandeln von 1-Nitroanthrachinon, sowie vom 1·5- bzw. 1·8-Dinitroanthrachinon mit methylalkoholischer Natronlauge die Nitrogruppen durch Methoxygruppen ersetzt. Dieselbe Umwandlung findet nach Patent 145188 statt, wenn man die Clausschen Nitroanthrachinonsulfosäuren anwendet. Die Reaktion ist jedoch keine allgemeine und so z. B. auf Nitrooxyanthrachinone und Nitroaminoanthrachinone nicht übertragbar.

Während man beim Erhitzen von 4-Nitro-1-methoxyanthrachinon mit Alkalien in methylalkoholischer Lösung ein Gemenge von Nitrooxyanthrachinon und Aminomethoxyanthrachinon, aber keine Spur Chinizarindimethyläther erhält, gelingt es bei Anwendung von 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon durch dasselbe Verfahren den wertvollen, durch direkte Methylierung nicht darstellbaren (C. Graebe und R. H. Aders, Ann. 318, 369) Alizarindimethyläther zu erhalten. Günstige Resultate wurden im allgemeinen bei allen Nitromethoxyanthrachinonen erzielt, welche Nitrogruppe und Methoxyl in benachbarter Stellung enthalten.

Die o-Dimethoxyanthrachinone sind wohl charakterisierte, nur wenig gefärbte und gegen verdünnte Alkalien beständige Körper, die durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. bei genügend hoher Temperatur in die entsprechenden Oxyanthrachinone übergeführt werden. Als Zwischenprodukte entstehen dabei saure Äther, die am besten durch Einhalten einer niedrigeren Temperatur als der zur vollständigen Spaltung notwendigen gewonnen werden.

Die neuen Körper sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel 1.

1 Teil 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon (erhältlich z. B. durch Behandeln einer Lösung von 2-Methoxyanthrachinon in Schwefelsäure von 60° Bé. mit der theoretisch erforderlichen Menge Nitriersäure) wird mit einer Lösung von 1 Teil Kalihydrat in 10 Teilen Methylalkohol etwa 12 Stunden bzw. so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Der gebildete Alizarindimethyläther wird dann durch Wasserzusatz vollständig gefällt und abfiltriert. Er ist in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten der schwach gelb gefärbten Lösung in schönen gelblichen, bei 210° schmelzenden Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blautichig rot. Durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf dem Wasserbad wird der bekannte Alizarin-2-methyläther gebildet.

Beispiel 2.

1 Teil 1·3-Dinitro-2-methoxyanthrachinon (erhältlich z. B. durch Nitrierung von 2-Methoxyanthrachinon in Lösung von Schwefelsäure von 66° Bé. mit der 2 Molekülen HNO₃ entsprechenden Menge Nitriersäure) wird mit 1 Teil Kalihydrat und 10 Teilen Methylalkohol 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wird der Anthragallotrimethyläther vollständig abgeschieden. Er kristallisiert aus der schwach bräunlichgelb gefärbten alkalischen Lösung in bräunlichen Nadeln, die bei 160° schmelzen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 110° gibt er ein in Soda oder Ammoniak violett, in

verdünnter Natronlauge blau lösliches Spaltungsprodukt, das durch Erhitzen der Lösung auf 160° vollständig in Anthragallol übergeführt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Dimethoxyanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitromethoxyanthrachinone, welche Nitrogruppe und Methoxyl in benachbarter Stellung enthalten, mit Alkalien in methylalkoholischer Lösung erhitzt.

Eine Anzahl von Methyläther verschiedener Oxy-, Di- und Trioxyanthrachinone (mit Ausnahme des Chinizarins) erhielten C. Graebe, C. Thode und H. Bernhard (Ann. 349, 201) durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die entsprechenden Reduktionsprodukte mit nachheriger Oxydation, so Alizarindimethyläther aus Desoxyalizarin. Letzterer bildet sich nach H. Decker und E. Laube (Ber. 39, 112, 526) auch beim Erhitzen von 1-Chlor-2-methoxyanthrachinon (D. R. P. 152175 B. VII 167) mit Natriummethylat auf 100°.

No. 167699. (F. 19482.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von α - β -Nitromethoxyanthrachinon.

Vom 8. November 1904.

Ausgelegt den 9. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Bei der energischen Nitrierung von Anthrachinon in Lösung von konzentrierter Schwefelsäure entstehen bekanntlich als Hauptprodukte das 1·5- und das 1·8-Dinitroanthrachinon. Ungefähr 40 pCt der Gesamtausbeute bestehen jedoch aus isomeren Dinitroanthrachinonen, über deren Konstitution zuverlässige Angaben bisher nicht vorlagen. Das in der Patentschrift 72685, Kl. 22, beschriebene sogenannte „ δ -Dinitroanthrachinon“ ist ebensowenig einheitlich als das von Böttcher und Petersen (Lieb. Ann. 160, 147) dargestellte „ α -Dinitroanthrachinon“.

Durch fraktionierte Kristallisation der

Lösungen des Rohdinitroanthrachinons, z. B. in Nitrobenzol, und mehrmaliges Umkristallisieren der einzelnen Fraktionen gelingt es, die Derivate zu trennen. Die Überführbarkeit in die Dimethyläther nach dem Verfahren der Patentschrift 77818, Kl. 12, und die Verseifung der Äther zu den entsprechenden Dioxyanthrachinonen ermöglicht die Feststellung der Konstitution der Dinitroanthrachinone.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der aus dem Rohdinitroanthrachinon gewonnenen Isomeren und der aus ihnen dargestellten Dimethyläther:

Konstit.	Dinitroanthrachinon	Dimethoxyanthrachinon
1·5-	gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, Schmp. über 330°	gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 236°, Lösung in H ₂ SO ₄ rhodaminrot
1·6-	schwach gelblich gefärbte Nadeln aus Eisessig, Schmp. 256°	gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, Schmp. 185°, Lösung in H ₂ SO ₄ kirschrot
1·7-	Schwefelgelbe Blättchen aus Essigsäureanhydrid, Schmp. 293°	gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 191°, Lösung in H ₂ SO ₄ braunrot
1·8-	tiefgelbe dicke Prismen aus Essigsäureanhydrid, Schmp. 312°	orange gelbe Tafeln aus Benzol, Schmp. 219°, Lösung in H ₂ SO ₄ safraninrot
2·6-	gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol, Schmp. über 330°	gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 250°, Lösung in H ₂ SO ₄ orange gelb
2·7-	wenig gefärbte, flache Nadeln aus Eisessig, Schmp. 262°	gelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 209°, Lösung in H ₂ SO ₄ blaurot.

Die β - β -Dinitroanthrachinone entstehen bei der Nitrierung in so untergeordneter Menge, daß sie technisch nicht in Betracht kommen. Von den α - β -Derivaten wird vorwiegend 1·6-Dinitroanthrachinon gebildet. Es löst sich leicht

in mäßig warmem Nitrobenzol und kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit isoliert werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich die α - β -Dinitroanthrachinone ganz anders als die α - α -Derivate gegen Alkalimethylat verhalten.

Während 1·5- und 1·8-Dinitroanthrachinon schwerer angegriffen und dann sofort in die Dimethyläther übergeführt werden, gelingt es bei den $\alpha\cdot\beta$ -Dinitroanthrachinonen überraschend leicht, die Reaktion so zu leiten, daß nur eine Nitrogruppe ausgetauscht wird.

Verfährt man z. B. nach den Angaben der Patentschrift 77818, wendet aber nur die für eine Nitrogruppe berechnete Menge Alkalimethylat an, so reagiert nur die in β -Stellung befindliche Nitrogruppe, während die andere unverändert bleibt. Es entstehen also heteronucleare $\alpha\cdot\beta$ -Nitromethoxyanthrachinone. Solche Körper sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Produkten Verwendung finden.

Die Nitromethoxyanthrachinone unterscheiden sich von den Dinitroanthrachinonen dadurch, daß sie sich in konzentrierter Schwefelsäure leicht mit orangegelber Farbe lösen, während jene sehr schwer und fast farblos löslich sind; von den Dimethoxyanthrachinonen unterscheiden sie sich durch ihre Reduzierbarkeit. Die neuen Körper haben großes Kristallisationsvermögen, sie sind schwach gelb gefärbt, die Reduktionsprodukte dagegen orange. Die Äther lassen sich verseifen, sind aber sehr viel beständiger als die α -Äther.

Beispiel:

30 kg 1·6-Dinitroanthrachinon werden mit 200 kg Methylalkohol, in welchem 6 kg Natriumethylat gelöst sind, mehrere Stunden unter Rückfluß und Umrühren gekocht. Das Reaktionsprodukt ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, es scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus. Durch Umlösen des Filtrationsrückstandes aus kochendem Benzol werden gelbe glänzende Blättchen erhalten, die bei 268° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. In fein verteilterm Zustande lösen sie sich in wäßriger Schwefelnatriumlösung mit schwach blaugrüner Farbe, beim Erwärmen scheidet sich das 1-Amino-6-methoxyanthrachinon als orangegelber Niederschlag ab. Es kristallisiert aus

Benzol in orangefarbenen Nadeln. Beim Erhitzen der Lösung des Körpers in Schwefelsäure von 60° Bé. auf ungefähr 150° tritt Verseifung des Äthers ein. Das Aminooxyanthrachinon löst sich in verdünnter Kalilauge rotorange, das Kalisalz kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in Blättchen. Das Nitrooxyanthrachinon wird aus dem Methyläther durch Verseifung dieser Verbindung z. B. mit Salzsäure in Eisessiglösung erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure und löst sich in Ätzalkalien mit schwach roter Farbe.

In gleicher Weise, wie oben beschrieben, verfährt man, um das 1·7-Nitromethoxyanthrachinon darzustellen.

Auch dieser Körper scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus der Reaktionsflüssigkeit ab. Er kristallisiert aus Benzol in schwach gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt 238° haben und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen. Von kalter Schwefelnatriumlösung wird der Nitrokörper mit grüner Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen scheidet sich das Aminoprodukt als orangeroter Niederschlag ab, der sich in heißer Essigsäure leicht löst. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten ziegelrote flache Nadeln ab.

Das 1-Nitro-7-oxyanthrachinon wird aus dem Äther durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig gewonnen. Es kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Durch Reduktion wird das betreffende Aminooxyanthrachinon erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure oder Alkohol in ziegelroten Schuppen. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Salzsäure in gelblichen Nadeln. Die Alkalisalze sind in Wasser mit orangegelber Farbe löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von $\alpha\cdot\beta$ -Nitromethoxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man $\alpha\cdot\beta$ -Dinitroanthrachinone mit der für eine Nitrogruppe berechneten Menge Alkalimethylat erhitzt.

PATENTANMELDUNG 21151. KL. 12q.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin und Oxychryszin.

Vom 8. Januar 1906.

Ausgelegt den 4. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin bzw. Oxychryszin, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Anthrarufin bzw. Chryszin der Oxydationsschmelze unterwirft.

No. 163042. (F. 18687.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
 IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro- α -oxyanthrachinonen.

Vom 23. März 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Nach der Patentschrift 74562 bilden sich bei der Nitrierung der Borsäureäther der färbenden Oxyanthrachinone β -Nitroverbindungen. Verwendet man aber statt der dort genannten Oxyanthrachinonfarbstoffe die nicht färbenden α -Oxyanthrachinone, wie Erythrooxyanthrachinon, Chryszin und Anthrarufin, so bilden sich, wie jetzt gefunden wurde, keine β -Nitroverbindungen, sondern ausschließlich oder fast ausschließlich die wertvollen, die Nitrogruppe in α -Stellung enthaltenden p-Nitroderivate dieser α -Oxyanthrachinone. Paranitroderivate der genannten α -Oxyanthrachinone sind zwar schon durch Nitrieren derselben in konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden (vergl. Berichte XXIX, 2940 und Patentschrift 98639); hierbei bilden sich aber nebenbei größere, zum Teil überwiegende Mengen anderer, in Schwefelsäure leicht löslicher Nitroderivate. Das gleiche ist der Fall beim Nitrieren von Erythrooxyanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure. Nitriert man hingegen bei Gegenwart von Borsäure, so bilden sich, wie schon erwähnt, ganz oder fast ausschließlich die p-Nitroderivate.

Beispiel 1.

10 kg Erythrooxyanthrachinon werden in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat unter Umrühren gelöst. Zur Lösung gibt man 5 kg kristallisierte Borsäure und erwärmt, zur vollständigen Bildung des Borsäureäthers, 2 Stunden auf 50°. Hierauf kühlt man ab und läßt bei einer Temperatur von 10 bis 15° eine Mischung von 25 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und 5 kg Salpetersäure von 42° Bé. langsam einlaufen. Man rührt dann noch 3 Stunden und gießt in

Wasser, wobei sich das gebildete, sehr reine 1·4-Nitrooxyanthrachinon abscheidet. Dieses wird abfiltriert und gewaschen. Das so erhaltene 1·4-Nitrooxyanthrachinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und heißem Eisessig mit gelber Farbe. In kaltem Nitrobenzol ist es schwer löslich, in heißem löst es sich gelb. Mit überschüssigem Alkali bildet es schwer lösliche, orange gefärbte Salze. Bei der Reduktion geht es in p-Aminooxyanthrachinon über, wodurch seine Konstitution bewiesen ist.

Beispiel 2.

10 kg Chryszin werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst, 5 kg kristallisierte Borsäure zugegeben, 2 Stunden auf 50° erwärmt, dann abgekühlt und bei 10 bis 15° eine 2 Molekülen Salpetersäure entsprechende Menge Nitriersäure zulaufen gelassen. Nach dreistündigem Rühren wird die Lösung in Wasser gegossen und das abgeschiedene p-Dinitrochryszin (vergl. Patentschrift 98639) abfiltriert.

In ganz analoger Weise wird aus Anthrarufin p-Dinitroanthrarufin (vergl. Berichte XXIX, 2940 und die Patentschrift 89090) gewonnen.

Die so erhaltenen p-Nitro- α -oxyanthrachinone, von denen das p-Dinitrochryszin die Wollfaser kräftig anfärbt (vergl. Patent 98639), während das p-Nitroerythrooxyanthrachinon und das p-Dinitroanthrarufin infolge ihres geringen Färbvermögens als Farbstoffe nicht in Betracht kommen, sollen dementsprechend als Farbstoffe bzw. zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Nitro- α -oxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon, Chryszin und Anthra-

rufin in konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure nitriert.

Fr. P. 353281 vom 14. Februar 1905. E. P. 3160 vom 15. Februar 1905.

No. 164727. (F. 17945.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren Sulfosäuren.

*Zusatz zum Patente 154353 vom 21. Juni 1903. *)*

Vom 1. September 1903.

Ausgelegt den 22. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

In den Patenten 154353 und 155440 wurde gezeigt, daß Amino- und Alkylaminoanthrachinone sowie ihre Sulfosäuren bei der Behandlung mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure in ihre p-Oxyderivate übergehen.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Reaktion auch mit weniger stark rauchender Schwefelsäure oder auch mit monohydratischer oder konzentrierter wasserhaltiger Schwefelsäure ausführen kann, wobei es sich empfiehlt, entsprechend den geringeren Konzentrationen der Säuren höhere Temperaturen anzuwenden. Bei diesen Reaktionen erhält man häufig — indem gleichzeitig Sulfurierung eintritt — die Sulfosäuren der Aminooxy- bzw. Alkylaminooxyanthrachinone.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Reaktion bei Gegenwart von Borsäure auszuführen, um eine zu weit gehende Oxydation zu verhindern.

Beispiel 1.

20 kg 1-Aminoanthrachinon werden mit 400 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und 10 kg Borsäure auf 180 bis 200° erhitzt. Nach kurzer Zeit geht die Farbe der Schmelze in Gelbrot über und zeigt die Fluoreszenz sowie das charakteristische Spektrum des p-Aminooxyanthrachinons. Wenn die Menge des letzteren in der Schmelze nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten und gießt in 4000 l Wasser. Aus dem sich abscheidenden Niederschlag läßt sich das p-Aminooxyanthrachinon durch Ausziehen mit heißer verdünnter Natronlauge isolieren.

Beispiel 2.

20 kg 1-Methylaminoanthrachinon werden mit 400 kg 20prozentigem Oleum und 10 kg Borsäure auf 150 bis 160° erwärmt, bis eine

herausgenommene Probe in Wasser gegossen keine Zunahme der violetten Farbe mehr zeigt. Man gießt nun in Eiswasser und salzt mit Kochsalz aus. Die so erhaltene p-Methylaminooxyanthrachinonsulfosäure (vermutlich 1·4-Methylaminoxy-2-sulfosäure) ist verschieden von der im Beispiel 2 des Patentes 155440 beschriebenen. Die schwefelsaure Lösung ist gelb, zeigt aber beim Zusatz von Borsäure keinen Farbumschlag. Die Lösung in Wasser ist violett und schlägt mit Alkali in Blau um. Ungebeizte Wolle wird violett, chromgebeizte Wolle blau angefärbt.

Beispiel 3.

20 kg 1·5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure (erhalten aus 1·5-Nitroanthrachinonsulfosäure + Methylamin) werden mit 400 kg Oleum von 20 pCt und 10 kg Borsäure auf 160° erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe eine intensiv violette Farbe zeigt. Man gießt nun in Wasser, wobei sich der größte Teil der erhaltenen 1·4-Methylaminoxy-5-sulfosäure abscheidet, der Rest wird durch Aussalzen gewonnen. Die so erhaltene Sulfosäure ist von der im Beispiel 2 des Patentes 155440 beschriebenen isomeren Sulfosäure wenig verschieden, sie löst sich ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure gelb und schlägt mit Borsäure nach Rot um. Ungebeizte Wolle wird lebhaft violett, chromgebeizte Wolle blau angefärbt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 154353 und 155440 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminooxyanthrachinon und von p-Alkylaminooxyanthrachinonen bzw. deren

*) Frühere Zusatzpatent: 155440.

Sulfosäuren, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten hochprozentigen rauchenden Schwefelsäure hier schwächere rauchende oder monohydratische oder konzentrierte wasserhaltige Schwefelsäure bei höheren Temperaturen,

zweckmäßig in Gegenwart von Borsäure, auf die betreffenden Aminoderivate einwirken läßt.

E. P. 4377 vom 22. Februar 1904. Fr. P. 340517 vom 17. Februar 1904.

No. 161035. (F. 18703.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aminoxyanthrachinonsulfosäuren.

Vom 29. März 1904.

Ausgelegt den 6. Februar 1905. — Erteilt den 23. April 1905.

Beim Sulfieren von p-Amidooxyanthrachinon bezw. p-Alkylamidooxyanthrachinon erhält man p-Amidooxy- bezw. Alkylamidooxyanthrachinonsulfosäuren, welche die Sulfo- gruppen in dem gleichen Kern enthalten, in dem sich auch die Oxy- und Amidogruppe befinden.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß beim Sulfieren der Borsäureäther der genannten Verbindungen bezw. beim Sulfieren bei Gegenwart von Borsäure ein ganz anderes Resultat erhalten wird, indem die Sulfo-Gruppe hier in den nicht substituierten Benzolkern eintritt.

Beispiel:

50 kg 1·4-Amidooxyanthrachinon werden mit einem Gemisch von 50 kg Borsäure und 500 kg rauchender Schwefelsäure von 60 pCt SO₃-Gehalt auf 110 bis 120° erhitzt, bis eine Probe in Wasser vollkommen löslich ist. Man gießt nun unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln auf Eiswasser, salzt die gebildete Sulfosäure mit Kochsalz aus und reinigt den Niederschlag durch Umkristallisieren. Das so erhaltene Produkt ist in seinen Eigenschaften der nach Patent 155440 durch Oxydation von 1·6-Amidoanthrachinonsulfosäure erhältlichen 1·4-Amidooxy-6-anthrachinonsulfosäure sehr ähnlich.

Ganz analog verläuft die Reaktion, wenn man in obigem Beispiel das 1·4-Amidooxy-

anthrachinon durch die 1·4-Alkylamidooxyanthrachinone ersetzt. Man erhält so die in Patent 155440 beschriebenen p-Alkylamidooxyanthrachinonsulfosäuren. Als Sulfierungsmittel läßt sich auch mit Vorteil Schwefelsäuremonochlorhydrin verwenden.

Die so erhaltenen heteronuclearen Sulfosäuren unterscheiden sich von den aus den p-Amidooxyanthrachinonen erhältlichen homonuclearen Sulfosäuren in charakteristischer Weise dadurch, daß sie in schwefelsaurer Lösung mit Borsäure einen deutlichen Farbumschlag zeigen, während die schwefelsaure Lösung der homonuclearen Sulfosäuren durch Zusatz von Borsäure kaum verändert wird. Die heteronuclearen Amido- bezw. Alkylamidooxyanthrachinonsulfosäuren sind sowohl direkt als Farbstoffe wie auch als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von großem technischen Wert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von heteronuclearen Sulfosäuren des p-Amidooxyanthrachinons bezw. der p-Alkylamidooxyanthrachinone, darin bestehend, daß man p-Amidoxyanthrachinon bezw. p-Alkylamidooxyanthrachinone bei Gegenwart von Borsäure mit Sulfierungsmitteln behandelt.

E. P. 24869 vom 16. November 1904.

No. 183332. (F. 21785.) KL. 22 b. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Leukoxyanthrachinonen.

Zusatz zum Patente 148792 vom 1. Februar 1903.

Vom 20. Mai 1906.

Ausgelegt den 6. Dezember 1906. — Erteilt den 25. Februar 1907.

In der Patentschrift 148792 wurde gezeigt, daß Leukochinizarine gebildet werden, wenn man p-Diaminoanthrachinone bzw. Aminoxyanthrachinone in saurer Lösung mit stark wirkenden Reduktionsmitteln behandelt. Es werden also hier zugleich die Chinongruppen reduziert und die Aminogruppen durch Hydroxyle ersetzt. Enthalten diese p-Diaminoanthrachinone bzw. Aminoxyanthrachinone Halogen in β -Stellung zu einem Hydroxyl oder zu einer Aminogruppe, so entstehen bei der Reduktion dieselben Leukochinizarine, indem das Halogen durch Wasserstoff ersetzt wird.

Es wurde gefunden, daß man zu demselben Resultat gelangt, wenn man an Stelle der p-Aminoxyanthrachinone solche Derivate dieser Körper benutzt, welche in β -Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Aminogruppe enthalten. Der Ersatz z. B. von 4-Nitro- bzw. 4-Amino-1-oxyanthrachinon durch 2·4-Dinitro-1-oxyanthrachinon bzw. 2·4-Diamino-1-oxyanthrachinon bedeutet deshalb einen technischen Fortschritt, weil solche Polynitro- bzw. Amino-derivate leicht zugänglich sind, während die Nitrierung der α -Oxyanthrachinone zu den entsprechenden p-Nitroverbindungen entweder nicht glatt oder nur auf Umwegen gelingt.

Das vorliegende Verfahren war nicht vorzusehen, da es nicht möglich ist, im 2-Aminoanthrachinon unter denselben Bedingungen die Aminogruppe abzuspalten.

Von den hier zur Anwendung kommenden Produkten sind Tetranitroanthrarufin, Tetranitrochryszin und Tetraaminochryszin schon durch die Literatur bekannt.

Das durch Reduktion von Tetranitroanthrarufin erhaltene Tetraaminoanthrarufin ist ein dunkelviolette kristallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Vom blauen Tetraaminochryszin unterscheidet es sich besonders durch die Unlöslichkeit in Soda und in Alkalien und durch die röttere Farbe der Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb; sie wird durch Erhitzen rot und durch Zusatz von Borsäure blau.

Das 2·4-Dinitro-1-oxyanthrachinon wird durch weiteres Nitrieren von 1·4-Nitrooxyanthrachinon oder durch direktes Erhitzen von Erythroxyanthrachinon mit etwa der vierfachen Menge Salpetersäure von 42° Bé. als gelbes

kristallinisches Pulver gewonnen. Es ist in indifferenten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und kristallisiert aus Eisessig in kleinen derben Prismen, die bei 243° schmelzen.

Das daraus durch Reduktion mittelst Schwefelnatrium erhaltene 2·4-Diamino-1-oxyanthrachinon bildet, aus Eisessig umkristallisiert, schöne braunrote Nadeln, die bei 266° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch Borsäure rot. Durch Zusatz von Wasser zur konz. schwefelsauren Lösung wird diese rot, indem sich ein roter Niederschlag abscheidet. Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln ziemlich leicht mit roter Farbe löslich.

Beispiel 1.

10 Teile 2·4-Dinitro-1-anthrachinon werden durch Behandeln mit 60 Teilen Zinnchlorür und 120 Teilen konz. Salzsäure bei mäßiger Temperatur zur entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und die Mischung dann direkt etwa 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und das gebildete Leukochinizarin abfiltriert und getrocknet. Es besitzt die bereits angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 2.

10 Teile 2·4-Diamino-1-oxyanthrachinon, erhalten z. B. durch Reduktion von 2·4-Dinitro-1-oxyanthrachinon mittelst Schwefelnatrium, werden mit 30 Teilen Zinnchlorür und 60 Teilen konz. Salzsäure etwa 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben.

In derselben Weise wird verfahren bei Anwendung von Tetranitroanthrarufin bzw. Tetranitrochryszin oder der Reduktionsprodukte dieser Körper.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 148792 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Leukoxyanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes die p-Nitrooxyanthrachinone bzw. p-Aminoxyanthrachinone durch solche Derivate dieser Körper ersetzt, die in β -Stellung zu einem Hydroxyl noch eine Nitro- bzw. Aminogruppe enthalten.

No. 175663. (W. 18484.) Kl. 12 q. R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der β -Oxyanthrachinone.

Vom 10. Dezember 1901.

Ausgelegt den 11. Mai 1903. — Erteilt den 27. August 1906.

Halogenderivate der Oxyanthrachinone werden bis jetzt entweder durch Behandeln der letzteren Körper mit Halogen direkt nach vorhergegangener Auflösung bezw. Suspension in sogenannten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und anderen, dargestellt*) oder durch Einwirkung von Halogen auf eine Lösung der betreffenden Oxyanthrachinone in konzentrierter bezw. rauchender Schwefelsäure gewonnen**).

Indirekt lassen sich Chlor und Bromderivate einiger Oxyanthrachinone durch Substitution der Sulfogruppe durch Chlor bezw. Brom bei Einwirkung des Halogens in wäßriger Lösung darstellen.***)

Behandelt man einige Aminooxyanthrachinone in wäßriger Suspension mit Brom, so wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, während außerdem Brom in den Kern tritt.†)

Es wurde nun gefunden, daß auch β -Oxyanthrachinone, insbesondere 2-Monooxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, sowie Flavopurpurin und Isopurpurin sich in wäßriger Suspension bromieren lassen, wobei man mit größter Leichtigkeit schon in der Kälte zu Di- und Trisubstitutionsderivaten gelangt. Die Substitution erfolgt hier im Gegensatz zu den nur α -Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinonen, bei welchen das Halogenatom in die p-Stellung tritt, vorzugsweise in der β -Stellung, und erst nachdem die vorhandenen β -Stellungen besetzt sind, wird die α -Stellung in Angriff genommen.

Die auf diese Weise erhaltenen Bromderivate sind mit den bereits beschriebenen nicht identisch.

Die entstehenden Bromkörper sind sehr beständiger Natur; sie lassen sich unzersetzt umkristallisieren, gehen mit verdünntem Alkali unzersetzt in Lösung und werden aus dieser Lösung mit Säuren gefällt. Beim Sublimieren erleiden sie Zersetzung, indem freies Halogen entweicht. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, wobei mehr oder weniger leicht

Sulfosäuren gebildet werden, bleibt das Halogen im Kern.

Die neuen Bromderivate bilden, insofern dieselben von färbenden Oxyanthrachinonen herkommen, direkt Farbstoffe.

Die Bromderivate der nicht färbenden Oxyanthrachinone sollen als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe dienen.

Beispiel 1.

22,4 Teile Mono-2-oxyanthrachinon werden in 2000 Teilen Wasser suspendiert, mit 24 Teilen Schwefelsäure 60° Bé. angesäuert und kalt mit 32 Teilen Brom versetzt. Nach einigem Rühren ist das flüssige Brom verschwunden. Die Reste freien Broms sind erst nach etwa 2 Stunden verbraucht. Das gebildete, hellgelbe Dibrom-2-oxyanthrachinon wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 37,8 Teile Ausbeute. Die Brombestimmung der aus verdünnter Natronlauge umgelösten, mit Salzsäure aus der gelbroten alkalischen Lösung gefällten Substanz ergab: I. 41,7, II. 41,6 pCt Brom. Berechnet für $C_{14}H_6Br_2O_3 = 41,83$ pCt Brom.

Beispiel 2.

24 Teile Anthraflavinsäure werden in 2000 Teilen Wasser suspendiert, mit 24 Teilen Schwefelsäure 60° Bé. angesäuert und kalt mit 32 Teilen Brom wie bei I. behandelt. Die Bromabsorption ist in etwa 10 Minuten vollendet. Die gebildete gelbe Dibromanthraflavinsäure wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Erhalten 39,1 Teile Ausbeute. Die Brombestimmung der aus der verdünnten gelbroten Natronlösung mit Salzsäure gefällten Substanz ergab: I. 39,35, II. 39,21 pCt Brom. Berechnet für $C_{14}H_6Br_2O_4 = 40,2$ pCt Brom.

Beispiel 3.

24 Teile Anthraflavinsäure werden in 2400 Teilen Wasser suspendiert, schwach mit Schwefelsäure angesäuert, dann 48 Teile Brom in der Kälte unter Rühren zugesetzt. Nach etwa 2 bis 3 Stunden ist die Bromaufnahme vollendet. Die gebildete Tribromanthraflavinsäure wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Man erhält 45,6 Teile Ausbeute. Die Brombestimmung der aus der verdünnten gelbroten Natronlösung mit Salzsäure gefällten Substanz ergab: I. 50,81 und II. 50,3 pCt Brom. Berechnet für $C_{14}H_5Br_3O_4 = 50,21$ pCt Brom.

*) Schunk und Römer, Ber. d. D. Ch. Ges. IX, S. 382; Diehl, Ber. d. D. Ch. Ges. XI, S. 187.

**) Patentschrift 99314,

***) Patentschrift 77179,

†) Patentschrift 126015.

Außerdem ist durch die Patente 127699 und 131403 ein Verfahren zur Herstellung von Halogendisubstitutionsprodukten durch Einwirkung von Halogen in wäßriger Lösung in der Hitze auf solche Oxyanthrachinone geschützt, welche, wie Anthraflavin, Chrysin, Erythroxyanthrachinon, sämtliche Oxygruppen in α -Stellung enthalten.

Beispiel 4.

25,6 Teile Flavopurpurin werden in 1300 Teilen Wasser suspendiert, schwach mit Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte unter Rühren mit 33 Teilen Brom versetzt. Die Bromaufnahme ist in kurzer Zeit vollzogen. Das gelbbraune Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Man erhält 37 Teile Ausbeute. Die Brombestimmung der aus der alkalischen, flavopurpurinähnlichen Lösung mit Salzsäure gefällten Substanz ergab: I. 44,95, II. 44,46 pCt Brom. Berechnet für $C_{14}H_6Br_2O_5 = 38,65$ pCt, für $C_{14}H_5Br_3O_5 = 48,68$ pCt Brom. Es lag hier also ein Gemenge von Di- und Tribromflavopurpurin vor.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der folgenden β -Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinone: 2-Monooxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Flavopurpurin und Isopurpurin, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben in angesäuerter wäßriger Suspension in der Kälte mit Brom behandelt.

Die Chlorierung von (β) Oxyanthrachinonen in alkalischer Lösung von unterchlorigsauren Salzen ist von der gleichen Firma in E. P. 28506 vom 28. Dezember 1903 beschrieben.

No. 167743. (W. 23060.) KL. 12 q. R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin.

Vom 19. August 1904.

Ausgelegt den 2. Juni 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Die Darstellung der p-Chlorderivate des Anthrarufins nach dem Verfahren des Patentes 127699 gelingt nur, wenn man in Eisessiglösung oder in Essigsäuresuspension arbeitet. In rein wäßriger Suspension, wie im Beispiel 3 der genannten Patentschrift für Chryszin angegeben ist, tritt in das Molekül des Anthrarufins Chlor nur in ganz geringen Mengen ein. Kontrollversuche ergaben in drei Fällen 0,0, 0,2 und 0,82 pCt Chlorgehalt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, wenn man das Chlor bei Temperaturen, die erheblich über 100° liegen, auf Anthrarufin in wäßriger Suspension einwirken läßt, man dieses nicht zerstört, sondern glatt mit fast quantitativer Ausbeute zu den p-Chlorderivaten des Anthrarufins gelangt. Mit steigender Temperatur steigt die Chlorierungsfähigkeit.

Bei 110° wird z. B. 1,4 pCt Chlor, bei 115° 2,4 pCt Chlor, bei 120° 4,4 pCt Chlor aufgenommen.

Bei etwa 140° gelangt man nun je nach der angewendeten Menge Chlor entweder zu dem p-Mono- oder zu dem p-Dichloranthrarufin. Man erreicht diese Temperaturerhöhung dadurch, daß man zu der wäßrigen Suspension des Anthrarufins so viel Schwefelsäure gibt, bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen ist.

Beim Kondensieren mit aromatischen Aminen erhält man auch aus diesen Chlorderivaten schöne reine blaue Farbstoffe.

Friedlaender. VIII.

Beispiel 1.

10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 10 Teilen Kaliumchlorat mit 50 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur auf etwa 140° erhalten bleibt. Das gebildete gelborange p-Monochloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Das reine Monochloranthrarufin ist ziemlich schwer löslich in Alkohol; in siedendem Eisessig ist es leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit schön roter Farbe mit nur geringer Fluoreszenz.

Beispiel 2.

10 Teile Anthrarufin werden in 1000 Teilen Wasser und 1500 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. suspendiert, auf 140° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 20 Teilen Kaliumchlorat mit 70 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei die Temperatur stets auf etwa 140° erhalten bleiben soll. Das gebildete orange gefärbte p-Dichloranthrarufin wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz ist dem p-Monochloranthrarufin sehr ähnlich, löst sich aber in rauchender Schwefelsäure mit intensiver blauer

Farbe, wogegen das p-Monochlorderivat sich unter diesen Umständen mit rötlichblauer Farbe löst.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Chlor auf in siedender, verdünnter Schwefelsäure vom Siedepunkt 140° C suspendiertes Anthrarufin einwirken läßt.

No. 172300. (W. 24349.) KL. 12 q. R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin.

Zusatz zum Patente 167743 vom 19. August 1904.

Vom 19. August 1905.

Ausgelegt den 15. Februar 1906. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Wie im Hauptpatent 167753 für Anthrarufin dargetan worden ist, geht auch das Chrysazin entgegen den Angaben des Patentes 127699, Kl. 12 q (Beispiel 3) bei 100° nicht in das p-Dichlorchrysazin über. Die Aufnahmefähigkeit für Chlor bei 100° muß bei Chrysazin in wäßriger Suspension geradezu gleich Null bezeichnet werden. Arbeitet man aber in stark schwefelsaurer wäßriger Suspension bei erhöhter Temperatur, so tritt Chlor auch hier mit Leichtigkeit in das Molekül ein. Die innezuhaltenen Temperaturen können um etwa 120° in ziemlich weiten Grenzen variiert werden. Ein sehr reines p-Dichlorchrysazin in vorzüglicher Ausbeute erhält man z. B. bei 125°. Doch ändert die Steigerung der Temperatur selbst auf 140° am Endresultat nur wenig. Das p-Dichlorchrysazin dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung wertvoller Farbstoffe.

Beispiel:

10 Teile Chrysazin werden in 1000 Teilen Wasser und 1000 Teilen Schwefelsäure 60 Bé. suspendiert, auf 125° erhitzt und nach und nach unter Rühren eine Lösung von 20 Teilen Natriumchlorat und 80 Teilen Kochsalz in 1000 Teilen Wasser gelöst zugegeben, wobei die Temperatur auf 125° erhalten werden soll. Das gebildete prachtvolle orangegefärbte p-Dichlorchrysazin wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Dichlorchrysazin, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor auf in siedender, verdünnter Schwefelsäure vom Siedepunkt von etwa 125° suspendiertes Chrysazin einwirken läßt.

No. 179916. (W. 24348.) KL. 12 q. R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Chloradditionsproduktes der Anthraflavinsäure.

Vom 19. August 1905.

Ausgelegt den 6. September 1906. — Erteilt den 19. November 1906.

Bei 100° ist die Chloraufnahmefähigkeit der in schwach angesäuertem Wasser suspendierten Anthraflavinsäure gleich Null. Erhöht man die Siedetemperatur durch Zusatz von Schwefelsäure auf etwa 120°, so bildet sich glatt und einheitlich das wahre Dichlorsubstitutionsprodukt der Anthraflavinsäure. Ersetzt man die Schwefelsäure zwecks Erhöhung des Siedepunktes der wäßrigen Suspension durch Salze, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, so erhält man ein anderes Ergebnis. Obwohl die Chlorierung scheinbar gerade so verläuft wie

bei Anwendung der wäßrigen Schwefelsäuresuspension, sind die in fast quantitativer Ausbeute erhaltlichen Chlorierungsprodukte chemisch von dem ersteren verschieden. Im Gegensatz zu den bei höherer Temperatur in wäßriger Schwefelsäuresuspension sich bildenden wahren Substitutionsprodukten müssen die Salzsuspensionsderivate als Additionsverbindungen unbekannter Konstitution angesprochen werden, da das Chlor darin ganz lose gebunden ist. Beim Lösen in verdünnten Alkalien verharzen die Verbindungen mehr oder weniger. Nach dem

Ausfällen aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ist stets ein sehr großer Substanzverlust eingetreten, und der wasserunlöslich verharzte Rest ist viel chlorärmer geworden. Selbst beim Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig erleiden die Verbindungen starken Chlorverlust.

Die Chlorierungsfähigkeit der Anthraflavinsäure in Chlorcalciumlösung ist am größten bei etwa 110° C. Erhöht man die Temperatur, so entstehen chlorärmere Verbindungen.

Die Chloradditionsprodukte der Anthraflavinsäure sollen für pharmazeutische Zwecke und als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen dienen.

Beispiel:

100 Teile Anthraflavinsäure in Pastenform werden in konzentrierter Chlorcalciumlösung suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 200 Teilen Natriumchlorat in verdünnter Salzsäure (aus 2000 Teilen konzentrierter Salzsäure dargestellt) bei 110° C chloriert. Die gebildete, schön gelbe derbe Substanz wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet. Die Chlorbestimmung gibt auf ein Hexachlordioxyanthrachinon gut stimmende Zahlen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Erhalten 184, berechnet 185,8 Teile. Das gebildete Produkt ist gegen saure, wäßrige Agentien ziemlich beständig; auch beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefel-

säure geht der Chlorgehalt nur langsam zurück. Charakteristisch ist das Verhalten zu Anilin: Beim Übergießen tritt sofort die Bildung von salzsaurem Anilin unter Zischen ein. Gegen verdünnte Alkalien ist die Hexachloranthraflavinsäure äußerst unbeständig; man erhält nach dem Ausfällen der heißen alkalischen Lösung mit Salzsäure nur ungefähr 40 pCt einer verschmierten Substanz mit etwa 23 pCt Chlorgehalt; dieser Körper ist aber mit der wahren Dichloranthraflavinsäure, trotz der stimmenden Chlorzahl, nicht identisch. Beim Versuch, ihn zu acetylieren, trat eine vollkommene Verharzung ein, so daß aus der angewandten Menge nicht eine Spur Acetylverbindung gewonnen werden konnte. Obwohl das Hexachloranthraflavin selbst beim Umkristallisieren aus Eisessig starke Zersetzung unter teilweiser Verharzung erleidet, läßt es sich beim Erhitzen in Phenol oder Kresol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine prachtvoll kristallisierende, bis jetzt unbekannte Trichloranthraflavinsäure überführen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chloradditionsprodukten der Anthraflavinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Suspensionen der Anthraflavinsäure in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung bei etwa 110° C mit naszierendem Chlor behandelt.

No. 181659. (W. 24884.) Kl. 12 q. R. WEDEKIND & CO., G. M. B. H. IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure.

Vom 19. August 1905.

Ausgelegt den 25. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Durch Erhitzen des als Hexachloranthraflavinsäure bezeichneten Chloradditionsproduktes (Patent 179916, Kl. 12 q) mit Phenol oder anderen hochsiedenden Lösungsmitteln gelangt man unter Chlorwasserstoffabspaltung zu einer Trichloranthraflavinsäure, welche als Ausgangsmaterial für wertvolle Farbstoffe dienen soll.

Beispiel.

10 Teile Hexachloranthraflavinsäure, 100 Teile Phenol werden am Rückflußkühler etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Es entstehen Ströme von Chlorwasserstoff, und die gebildete Trichloranthraflavinsäure scheidet sich in schönen glänzenden Nadeln schon teilweise in der Siedehitze aus. Nach dem Erkalten zerreibt man den Kristallkuchen, wäscht mit

Alkohol oder Äther und trocknet. Man erhält so etwa 5,4 Teile sehr reine Trichloranthraflavinsäure. Diese ist gegen verdünnte heiße Alkalien beständig. Die schöne hellbraunrote heiße Lösung in verdünnter Natronlauge gibt beim Fällen mit Salzsäure schöne gelbe Nadeln mit einem Gehalt von 31 pCt Chlor. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, und zeichnet sich durch ein selbst in geringem Überschuß von Natronlauge in der Kälte unlösliches Natronsalz aus. In Lösungsmitteln wie Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie schwer löslich. Heißes Nitrobenzol löst sie reichlich, beim Erkalten erhält man schöne gelbe Nadeln. In heißer konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung schwer mit roter Farbe löslich und fällt beim Erkalten in schönen Nadeln aus.

An dem oben beschriebenen Verfahren

wird nichts Wesentliches geändert, wenn man das Chloradditionsprodukt mit anderen hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol oder Nitrobenzol erhitzt. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff geht hierbei je nach der angewendeten Temperatur mehr oder weniger schnell vor sich, bei Verwendung von Nitrobenzol z. B. ist die Reaktion in ganz kurzer Zeit beendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Trichloranthraflavinsäure, darin bestehend, daß man das nach dem Verfahren des Patentes 179916 erhaltene Chloradditionsprodukt der Anthraflavinsäure mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol, Nitrobenzol oder Phenol bezw. dessen Homologen erhitzt.

No. 172105. (F. 18939.) Kl. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von chloresubstituierten Chinizarinen.

Vom 5. Juni 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 30. April 1906.

Es hat sich gezeigt, daß durch Kondensation von Hydrochinon mit solchen Chlorphthalsäuren, welche nicht mehr als 1 Atom Chlor in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, anscheinend auf andere Weise nicht darstellbare heteronuclearsubstituierte Chinizarinderivate äußerst leicht erhalten werden. Besonders brauchbar haben sich die 4·5-Dichlorphthalsäure und die 3-Chlorphthalsäure erwiesen, während es z. B. nicht möglich war, Tetrachlorphthalsäure und 3·6-Dichlorphthalsäure in der entsprechenden Weise zu kondensieren. Dies war um so weniger vorauszusehen, als nach den Angaben der Literatur (Berichte 28, 116), die sich allerdings nachträglich als unzutreffend erwiesen haben, schon die nicht substituierte Phthalsäure „bei sehr schwacher Ausbeute ein schwer zu reinigendes Produkt“ liefern soll.

Die neuen Derivate sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel:

10 Teile Hydrochinon und 30 Teile technisches 4·5-Dichlorphthalsäureanhydrid werden mit 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (mit oder ohne Zusatz von 10 Teilen Borsäure) etwa 4 Stunden auf 155 bis 160° erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich die Schmelze bläulich rot. Die Operation ist beendet, wenn die Farbe dunkelblaurot geworden ist und in dem durch Eingießen einer Probe in Wasser erhaltenen Niederschlag die Menge des in Soda

unlöslichen und in Natronlauge löslichen Produktes nicht mehr zunimmt. Die Schmelze wird dann mit Wasser versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltriert, mit Soda ausgekocht und nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge das Dichlorchinizarin aus der filtrierten Lösung durch verdünnte Mineralsäuren in Form von rotbraunen Flocken gefällt.

Aus Eisessig kristallisiert der neue Körper in braunroten Blättchen, die bei 225° schmelzen und im allgemeinen in Lösungsmitteln mit etwas blauerer Farbe löslich sind als das Chinizarin (gefunden 22,45 pCt Cl, berechnet für 2 Cl 22,9 pCt). Die Lösung in Natronlauge ist blau, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure stark bläulich rot. Auf Zusatz von Borsäure zeigt die schwefelsaure Lösung gelbe Fluoreszenz.

In derselben Weise wird bei Anwendung von 3-Chlorphthalsäure das 5-Chlorchinizarin erhalten. Es kristallisiert aus Eisessig in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 240° und steht in seinen Eigenschaften in der Mitte zwischen Chinizarin und dem vorher beschriebenen Dichlorchinizarin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von chloresubstituierten Chinizarinen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Chlorphthalsäuren, die nicht mehr als 1 Atom Halogen in o-Stellung zu den Carboxylgruppen enthalten, insbesondere 4·5-Dichlorphthalsäure und 3-Chlorphthalsäure, mit Hydrochinon kondensiert.

No. 158951. (B. 34042.) Kl. 12 q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten der Monoamido-
und Diamidoanthrachinone und ihrer Derivate.

Vom 29. März 1903.

Ausgelegt den 7. September 1903. — Erteilt den 30. Januar 1905.

Aus den in der Literatur enthaltenen wenigen Angaben über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf organische Körper ergibt sich, daß der Reaktionsverlauf hierbei ein ganz verschiedenartiger sein kann. Was insbesondere die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und organischen Amidoverbindungen anbetrifft, so ist mitgeteilt worden, daß z. B. aus Anilin und Sulfurylchlorid unter stürmischer Einwirkung geringe Mengen (14 bis 15 pCt der Theorie) Trichloranilin entstehen. Bei der Behandlung von Dimethylanilin mit Sulfurylchlorid wurden so geringe Mengen eines Reaktionsproduktes erhalten, daß seine nähere Untersuchung unmöglich war; aus der Chlorbestimmung wurde geschlossen, daß ein zweifach gechlortes Dimethylanilin vorlag (Wenghöffer, Journ. f. prakt. Chemie 1877, Bd. 16, S. 449 und S. 462).

Völlig anders ist der Reaktionsverlauf zwischen Sulfurylchlorid und den Aminen der Fettreihen. In diesem Falle ist bisher die Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten nicht nachgewiesen worden, sondern es entstanden — indem am Stickstoff gebundene Wasserstoffatome in Reaktion traten — substituierte Sulfamide.

Es ergibt sich daraus, daß das Sulfurylchlorid gegenüber organischen Amidoverbindungen sich nicht gleichartig verhält, sondern daß es entweder chlorierend — unter Abspaltung von SO_2 — oder, entsprechend seiner Beziehung zu Schwefelsäure, als Säurechlorid zu wirken vermag (Ber. 26, S. 2940).

Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf amidierte Anthrachinone ist bisher nichts bekannt geworden. Es wurde nun gefunden, daß aus Monoamido- und Diamidoanthrachinonen bei der Behandlung mit Sulfurylchlorid in einfacher und glatter Weise Chloride entstehen. Die hierbei erzielten Ausbeuten an Chlorprodukten sind meistens bessere als die bei gewöhnlicher Chlorierung erhaltenen. An Stelle von Monoamido- und Diamidoanthrachinonen kann man auch deren Derivate — wie Amidoxyanthrachinone, Amidoanthrachinone, Amidoanthrachinoncarbonsäuren usw. — verwenden.

Dieser Reaktionsverlauf war nicht voraussehen. Denn nach den obigen Ausführungen hätte das Sulfurylchlorid ebensowohl als Säurechlorid mit den Wasserstoffatomen der NH_2 -Gruppen reagieren können. Selbst wenn man aber auch geneigt gewesen wäre, den Eintritt von Chlor in den Kern für wahrscheinlicher zu halten, so hätte man doch, analog dem wenig glatten Reaktionsverlauf zwischen Sulfurylchlorid und Anilin usw., äußerst schlechte Ausbeuten an Chloramidoanthrachinonen erwarten müssen.

Das vorliegende Verfahren besteht allgemein darin, daß man die betreffenden Amidoanthrachinone mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz eines indifferenten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels mit Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur behandelt. Die Reaktion geht unter Entweichen von SO_2 und HCl vor sich.

Beispiel 1.

10 kg β -Amidoanthrachinon werden suspendiert in 60 kg Benzol. Nach Zusatz von 20 kg Sulfurylchlorid wird während 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und getrocknet.

Die Analyse des hellgelben, aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure umgelösten Chlorierungsproduktes deutet darauf hin, daß hauptsächlich Monochlor- β -amidoanthrachinon neben geringen Mengen höher chlorierter Substanzen vorliegt.

Dasselbe Produkt erhält man beim Behandeln von β -Amidoanthrachinon (trocken) mit der sechsfachen Menge Sulfurylchlorid ohne Lösungsmittel. Beim Zusammenbringen der beiden Substanzen tritt sofort Erwärmung ein, doch findet eine Entwicklung von SO_2 zunächst nicht statt. Man erwärmt entweder 1 Stunde auf dem Wasserbad oder läßt während 8 bis 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das entstandene Chlorprodukt zeigt folgende Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	löslich braungelb,
„ Oleum 23 pCt SO ₃	löslich braun,
„ Alkohol	löslich gelb,
„ Eisessig	löslich gelb,
„ Nitrobenzol	löslich gelb.

Beispiel 2.

10 kg α -Amido- β -methylanthrachinon und 100 kg Nitrobenzol werden innig gemischt: man läßt alsdann bei gewöhnlicher Temperatur 7,5 kg Sulfurylchlorid zutropfen. Es tritt Selbsterwärmung ein. Sobald diese nachläßt, erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasser-

bad, fügt 250 l Alkohol hinzu und saugt dann ab. Das Produkt wird mit Alkohol abgewaschen.

Das gebildete Monochlor- α -amido- β -methylanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in braunroten glänzenden Blättchen.

Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	braungelb löslich,
„ Oleum 23 pCt	schmutzviolett löslich,
„ Alkohol	sehr wenig gelbrot löslich,
„ Eisessig	kalt schwer, heiß gelbrot löslich,
„ Nitrobenzol	gelbrot löslich.

Beispiel 3.

10 kg 1·5-Diamidoanthrachinon werden suspendiert in 100 kg Benzol. Nach Zusatz von 30 kg Sulfurylchlorid wird während 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad

erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Tetrachlor-1·5-diamidoanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in glänzenden braunen Nadeln.

Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	olivefarben löslich,
„ Oleum 23 pCt	braunviolett löslich,
„ Alkohol	unlöslich,
„ Eisessig	kalt unlöslich, heiß wenig orangerot löslich,
„ Nitrobenzol	kalt schwer, heiß ziemlich leicht löslich rot.

Beispiel 4.

10 kg 1·8-Diamidoanthrachinon werden suspendiert in 100 kg Benzol. Dazu läßt man 30 kg Sulfurylchlorid hinzutropfen. Die Auf-

arbeitung ist dieselbe wie nach Beispiel 3. Das erhaltene Tetrachlor-1·8-diamidoanthrachinon kristallisiert aus Nitrobenzol in hellbraunen glänzenden Blättchen.

Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	gelb löslich,
„ Oleum 23 pCt	braun löslich,
„ Alkohol	heiß spurenweise rot löslich,
„ Eisessig	rot löslich,
„ Nitrobenzol	kalt schwer, heiß leicht rot löslich.

Auf gleiche Weise erhält man auch aus 1·3-Diamidoanthrachinon durch Sulfurylchlorid ein Chlorderivat.

Beispiel 5.

10 kg 2·6-Diamidoanthrachinon und 100 kg Benzol werden allmählich versetzt mit 60 kg Sulfurylchlorid. Es wird während $1\frac{1}{2}$ Stunden

auf dem Wasserbad erwärmt, erkalten gelassen, abgesaugt, mit Benzol und mit Alkohol gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Chlorprodukt — in der Hauptsache Dichlordiamidoanthrachinon — ist bedeutend heller als das Ausgangsmaterial und kristallisiert aus Nitrobenzol in braunen, glänzenden Nadeln.

Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	grünlichgelb löslich,
„ Oleum 23° pCt	olivgrün löslich,
„ Alkohol	heiß spurenweise gelb löslich,
„ Eisessig	kalt unlöslich, heiß schwer gelb löslich,
„ Nitrobenzol	kalt schwer löslich, heiß ziemlich leicht grün löslich.

In analoger Weise kann man bei Anwendung von 2·7-Diamidoanthrachinon verfahren.

Beispiel 6.

10 kg Amido- β -anthrachinoncarbonsäure des Patentes 142997, Kl. 12q, und 150 kg Nitrobenzol werden gemischt; man läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur 20 kg Sulfurylchlorid zufließen. Nachdem die Selbster-

wärmung nachgelassen hat, erhitzt man während 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbad, gibt noch warm 40 l Alkohol zu, saugt dann nach dem Erkalten ab und wäscht mit Alkohol nach.

Das erhaltene Chlorderivat bildet aus Nitrobenzol umkristallisiert ein braunrotes Kristallpulver, das mit aromatischen Aminen erhitzt und hierauf sulfiert wertvolle blaue Farbstoffe liefert.

Eigenschaften:

In Schwefelsäure 66° Bé.	braungelb löslich,
„ Oleum 23 pCt	braun löslich,
„ Alkohol	heiß schwer orangefarben löslich,
„ Eisessig	heiß schwer orangefarben löslich,
„ Nitrobenzol	heiß orangefarben löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten der Monoamido- und Di-

amidoanthrachinone und ihrer Derivate, darin bestehend, daß man dieselben mit Sulfurylchlorid behandelt.

No. 160169. (F. 18374.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Monobrom- α -amidoanthrachinonen.

Vom 8. Januar 1904.

Ausgelegt den 2. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

In der Patentschrift 115048 ist die Halogenisierung des α -Amidoanthrachinons beschrieben, insbesondere die Darstellung von Halogenamidoanthrachinonen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie beim Behandeln mit Arylaminen in blaue Farbstoffe übergehen. Wie in der Patentschrift 126392 (Beispiel 1) dargetan worden ist, sind diese Produkte Dihalogenanthrachinone.

Es wurde nun gefunden, daß man zu einem wesentlich verschiedenen Ergebnis, nämlich in glatter Weise zu einem o-Monobromderivat des α -Amidoanthrachinons gelangt, wenn man bei der Bromierung weniger energische Reaktionsbedingungen, speziell die theoretische Menge oder die Theorie nicht wesentlich übersteigende Menge Brom anwendet. Dieses Monobromamidoanthrachinon ist auch in seinem chemischen

Verhalten dadurch von den in der Patentschrift 115048 beschriebenen Dihalogenamidoanthrachinonen prinzipiell verschieden, daß es beim Behandeln mit Arylaminen keinen blauen Farbstoff liefert. Es ist aber technisch dadurch von sehr großer Bedeutung, daß es ein äußerst wertvolles Ausgangsmaterial für neue, sehr wichtige Farbstoffe bildet (vergl. z. B. Patent 158287 der Kl. 22b).

Analoge Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Derivaten des Monoamidoanthrachinons.

Beispiel 1.

20 kg α -Monoamidoanthrachinon werden in fein verteilter Form — wie sie z. B. durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhalten wird — in 500 kg Eisessig suspendiert.

Hierzu läßt man unter kräftigem Rühren eine Mischung von 15 kg Brom in 100 kg Eisessig langsam zulaufen und erhitzt dann langsam zum Kochen. Aus der wieder abgekühlten Lösung scheidet sich das 1-Amido-2-bromanthrachinon fast völlig rein ab. Dasselbe kristallisiert aus Eisessig in gelbroten Nadeln, die häufig in Rosetten angeordnet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 180 bis 181°. In Wasser, Alkali und verdünnten Säuren löst sich das Produkt gar nicht, wenig in Alkohol, Äther, leicht in heißem Eisessig, Anilin und Pyridin mit gelbroter Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, bei Zusatz von Borsäure und Erwärmen tritt nur eine schmutzigbraune Färbung auf. In 40 prozentigem Oleum löst es sich blaviolett.

Die Analyse des wiederholt kristallisierten Körpers ergab:

Berechnet für $C_{14}H_8O_2NBr$:
Brom 26,49 pCt.

Gefunden (nach Carius):
27,63; 26,98 pCt.

Beispiel 2.

30 kg 1-Amido-5-nitroanthrachinon (vergl. Patent 147851) werden in feinst verteilter Form in 200 l Eisessig suspendiert. Hierzu

setzt man unter Rühren 18 kg Brom, das man zweckmäßig mit 50 l Eisessig verdünnt. Das Rühren der Masse wird 2 bis 3 Stunden fortgesetzt, wobei man eine Temperatur von 21 bis 30° innehält. Das kristallinisch ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird nunmehr abgeseugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sollte eine Reinigung erforderlich sein, so kristallisiert man zweckmäßig aus Pyridin oder Eisessig um. Das so erhaltene 1-Amido-2-brom-5-nitroanthrachinon kristallisiert in feinen rotbraunen Nadelchen vom Schmelzpunkt 240 bis 245°. Es löst sich nur wenig mit gelbroter Farbe in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlicher in der Wärme, leicht in Pyridin oder Anilin. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, in 40 prozentigem Oleum oliv. Beim Erwärmen mit borsäurehaltiger Schwefelsäure tritt eine lebhaftere Rotfärbung auf.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von *o*-Monobrom- α -amidoanthrachinonen, darin bestehend, daß man bei der Bromierung die theoretische Menge oder eine die Theorie nicht wesentlich übersteigende Menge Brom anwendet.

Über die Verwendung von *o*-Brom- α -aminoanthrachinonderivaten zur Darstellung von Indanthrenfarbstoffen vergl. D. R. P. 158827 S. 341.

No. 164791. (F. 13912.) KL. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten sekundärer Alkylamidoanthrachinone.

Vom 10. März 1901.

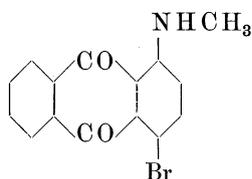
Ausgelegt den 5. August 1904. — Erteilt den 18. September 1905.

Läßt man auf die nach dem Verfahren des Patentes 144634 erhältlichen sekundären Alkyl-derivate oder deren Sulfosäuren Halogene einwirken, so erhält man neue Halogenderivate, welche ein Halogenatom in *p*-Stellung zur Alkylaminogruppe enthalten. Die Reaktion verläuft also hier nicht wie die Halogenisierung der nicht alkylierten Aminoanthrachinone, bei denen zunächst das Halogenatom in *o*-Stellung zur Aminogruppe eintritt, sondern man erhält in erster Linie *p*-Halogenalkylaminoanthrachinone. Von der bekannten Halogenisierung der Arylaminoanthrachinone ist die vorliegende Reaktion dadurch verschieden, daß nicht, wie es bei den Arylaminoanthrachinonen meistens der Fall ist, zuerst die Seitenkette, sondern der Anthrachinonkern substituiert wird. Die so erhaltenen *p*-Halogenalkylaminoanthrachinone

sind als Ausgangsmaterialien zur Darstellung einer neuen Gruppe von außerordentlich wertvollen Farbstoffen von großer Wichtigkeit. Solche Farbstoffe werden beispielsweise erhalten durch Erhitzen der Halogenderivate mit aromatischen Aminen (gemäß Patent 107730) oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (gemäß den Patenten 110768 und 110769).

Beispiel 1.

10 kg 1-Monomethylaminoanthrachinon werden in 100 kg Pyridin warm gelöst und zu der Lösung 6,8 kg Brom zufließen gelassen. Man erwärmt hierauf 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade und läßt erkalten, wobei sich das gebildete *p*-Brommonomethylaminoanthrachinon



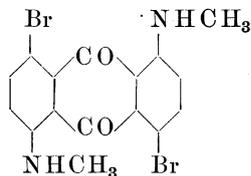
in langen rotbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 194° abscheidet. Der Körper bildet mit konzentrierter Salzsäure ein salzsaures Salz, welches durch Wasser zerlegt wird. In Oleum von 40 pCt SO_3 -Gehalt löst er sich bei gelinder Wärme mit intensiv blauer Farbe. Beim Erhitzen mit p-Toluidin erhält man einen schönen, grünblauen Farbstoff 1·4-p-Tolylaminomethylaminoanthrachinon.

Beispiel 2.

Wendet man in Beispiel 1 die doppelte Menge oder noch mehr Brom an, indem man als Lösungsmittel zweckmäßig Eisessig nimmt, sonst aber in gleicher Weise verfährt, so erhält man ein Dibromderivat, welches braunrote Kristalle vom Schmelzpunkt 158° bildet und sich von dem Produkt des Beispiels 1 in charakteristischer Weise durch die gelbe Farbe seiner Lösung in 40 prozentigem Oleum unterscheidet und beim Verschmelzen mit p-Toluidin einen röteren Farbstoff liefert.

Beispiel 3.

10 kg symmetrisches 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon werden in 400 kg Pyridin suspendiert und in der Wärme mit $12\frac{1}{2}$ kg Brom versetzt. Man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, gibt etwa 200 kg Holzgeist hinzu und läßt erkalten, wobei sich das gebildete Bromierungsprodukt — anscheinend ein Dibromderivat — von der Konstitution:



in rotbraunen Nadeln mit Messingglanz abscheidet. Es ist, im Gegensatz zu dem nicht bromierten Körper, in 20 prozentiger Salzsäure so gut wie unlöslich. Die Lösung in 40 prozentigem Oleum ist grünlichgelb gefärbt. Beim Verschmelzen mit p-Toluidin erhält man einen schönen grünen Farbstoff.

Ähnliche Bromderivate erhält man aus dem symmetrischen 1·8-Dimethylaminoanthrachinon, sowie aus 1·5- und 1·8-Nitromethylaminoanthrachinon.

Beispiel 4.

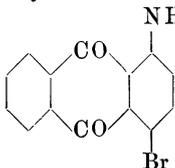
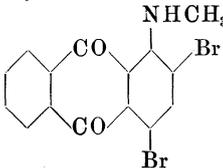
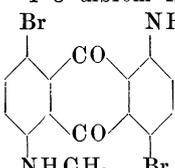
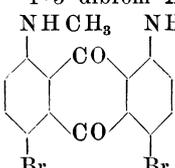
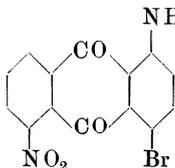
10 kg 1-Methylaminoanthrachinonsulfosäure (aus 1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure) werden mit 200 kg 10 prozentiger Salzsäure und 5,5 kg Brom so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Brom verschwunden ist. Die in üblicher Weise isolierte Brommethylaminoanthrachinonsulfosäure löst sich in 40 prozentigem Oleum mit gelber Farbe und färbt ungebeizte Wolle in bläulichroten Nuancen.

Beispiel 5.

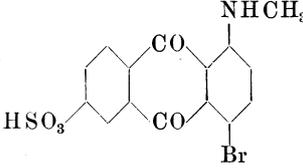
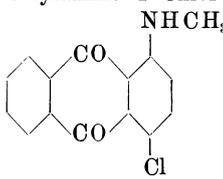
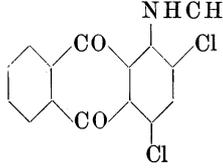
20 kg 1-Methylaminoanthrachinon werden in 125 kg Eisessig suspendiert und 125 kg einer 5,7 prozentigen Lösung von Chlor in Eisessig einlaufen gelassen. Man erwärmt einige Zeit auf etwa 90° , läßt dann abkühlen, wobei das gebildete 1-Methylamino-4-chloranthrachinon auskristallisiert.

Beispiel 6.

10 kg 1-Monomethylaminoanthrachinon werden in 200 l 15 prozentiger Salzsäure gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 kg chlorsaurem Kali versetzt. Nach einigem Stehen erwärmt man langsam auf 70 bis 90° , wobei sich ein Niederschlag abscheidet, aus welchem sich durch Umkristallisieren das dem in Beispiel 2 beschriebenen Dibromderivat sehr ähnliche Dichlorderivat gewinnen läßt.

Verbindung	Lösung in Pyridin	Lösung in konz. Salzsäure	Lösung in konz. Schwefelsäure	Lösung in 40 prozentigem Oleum
1-Methylamino-4-brom-A. *) 	rot	fast farblos, weißes Salz auf Zusatz von Wasser granatrote Fällung	gelb	blau
1-Methylamino-2,4-dibrom-A. 	gelbrot	fast farblos, auf Zusatz von Wasser rote Fällung	gelb	gelb
1-Methylamino-4-brom-β-methyl-A. $C_{14}H_5O_2 \begin{cases} NHCH_3 & (1) \\ Br & (4) \\ CH_3 & (\beta) \end{cases}$	rot	gelblich, auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag	gelb	olivgrün
Sym. 1,5-Dimethyl-diamino-4,8-dibrom-A. 	blaurot	fast farblos, auf Zusatz von Wasser violette Fällung	hellgelb	grünlichgelb
Sym. 1,8-Dimethyldiamino-4,5-dibrom-A. 	rotviolett	schwach rötlich, auf Zusatz von Wasser violette Fällung	hellgelb	gelb
Bromiertes 1-Methylamino-5-nitro-A. 	blaurot	schwer löslich, auf Zusatz von Wasser rotviolette Fällung	hellgelb	violett

*) A. = Anthrachinon.

Verbindung	Lösung in Pyridin	Lösung in konz. Salzsäure	Lösung in konz. Schwefelsäure	Lösung in 40 prozentigem Oleum
Bromierte 1-Methylamino-A.-6-sulfosäure 	rot	schwer löslich	wenig gefärbt	gelb
1-Methylamino-4-Chlor-A. 	gelbrot	fast farblos, auf Zusatz von Wasser ziegelrote Fällung	gelb	violettblau
1-Methylamino-2,4-dichlor-A. 	gelbrot	gelblich, auf Zusatz von Wasser granatrote Fällung	gelb	gelb

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Halogen-derivaten der Anthrachinonreihe bzw. deren Sulfosäuren, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patents 144634 er-

hältlichen sekundären Alkylamidoanthrachinone mit unbesetzter Para-Stellung zur Alkylamido-gruppe oder deren Sulfosäuren mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt.

No. 175024. (F. 17101.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen am Stickstoff substituierten Alkyl- oder Arylderivaten.

Vom 28. Dezember 1902.

Ausgelegt den 12. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von Ammoniak, Mono- und Dialkylaminen sowie aromatischen Aminen auf die im Patent 149801 Kl. 12 o beschriebene Anthrachinon- α -monosulfosäure die Sulfogruppe leicht durch den betreffenden stickstoffhaltigen Rest ersetzt werden kann.

Man erhält so das bekannte 1-Aminoanthrachinon sowie seine Alkyl- und Arylderivate,

welche bekanntlich als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von hohem technischem Werte sind (vergl. Patentschriften 115048, 126392 Kl. 22 b, 144634 und 164791 Kl. 12 q). In Anbetracht des Umstandes, daß nunmehr die Anthrachinon- α -sulfosäure leicht zugänglich geworden ist lassen sich nach dem vorliegenden Verfahren die genannten technisch wichtigen Aminoanthrachinonderivate in sehr vorteilhafter Weise her-

stellen. Dieses Ergebnis war ohne weiteres nicht vorauszusehen, da einerseits über das Verhalten von α -Sulfosäuren des Anthrachinons gegenüber Aminen überhaupt noch nichts bekannt war, andererseits aus den wenigen Daten, die über das Verhalten von β -Sulfosäuren vorhanden waren, sich irgendwelche Regel nicht entnehmen ließ. Dabei tritt nämlich z. B. neben der Substitution einer Sulfogruppe durch Ammoniak in einem an sich ganz analogen Fall die Bildung einer Aminoxyanthrachinonsulfosäure ein (vergl. Bourcart, Bull. d. l. Soc. Chim. d. Paris 33, 264; Berichte 12, 1419). Bei der Einwirkung von Anilin auf Anthrachinon- β -monosulfosäure (vergl. die Patentschrift 136872 der Kl. 12 o) tritt ein Austausch der Sulfogruppe gegen den Aminrest überhaupt nicht ein.

Beispiel 1.

10 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit 100 kg 20 prozentigem wäßrigen Ammoniak im Autoklaven während etwa 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das gebildete 1-Aminoanthrachinon in schönen Kristallen unmittelbar rein abgeschieden und kann durch Auswaschen mit heißem Wasser von etwa unveränderter Anthrachinon- α -monosulfosäure getrennt werden.

Beispiel 2.

10 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden mit 100 kg 10 prozentiger wäß-

riger Monomethylaminlösung während 4 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das gebildete, im Patent 144634 Kl. 12 q beschriebene 1-Methylaminoanthrachinon in prachtvollen Kristallen ganz rein abgeschieden.

Beispiel 3.

40 kg anthrachinon- α -monosulfosaures Kalium werden in einem emaillierten Rührwerksautoklaven mit 150 kg p-Toluidin und 250 l Wasser während etwa 4 Stunden auf 180° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wird das überschüssige p-Toluidin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei ein Nebenprodukt mit gelber Farbe in Lösung geht. Der in Natronlauge unlösliche Anteil liefert beim Umkristallisieren aus Pyridin und Methylalkohol das bekannte 1-p-Tolylaminoanthrachinon (Patentschrift 115048 Kl. 12 q).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Aminoanthrachinon und dessen in der Aminogruppe substituierten Alkyl- oder Arylderivaten, darin bestehend, daß man Anthrachinon- α -sulfosäure mit Ammoniak oder aliphatischen bzw. aromatischen Aminen behandelt.

No. 181722. (F. 17148.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren, um in der 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäure die Sulfogruppen teilweise oder ganz durch Amino-, Alkylamino- oder Arylamino-Gruppen zu ersetzen.

Zusatz zum Patente 175024 vom 28. Dezember 1902.

Vom 17. Januar 1903.

Ausgelegt den 25. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die dort angewandte Anthrachinon- α -monosulfosäure durch die im Patent 157123, Kl. 12 o beschriebenen 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäuren, so erhält man als Endprodukte der Reaktion die bekannten als Ausgangsprodukte für Farbstoffe technisch wichtigen 1·5- und 1·8-Diaminoanthrachinone bzw. deren Alkyl- und Arylderivate (vergl. die Patentschriften 136777, 144634, Kl. 12 q und 106227 Kl. 12).

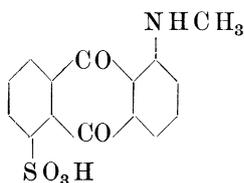
Als Zwischenglieder entstehen hierbei, indem zunächst nur eine Sulfogruppe ersetzt wird, die bisher nicht bekannten 1·5- und 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäuren bzw. deren am Stickstoff substituierten Alkyl- und Arylderivate.

Dieses Ergebnis war nicht vorauszusehen, da einerseits über das Verhalten von α -Sulfosäuren des Anthrachinons gegenüber Aminen überhaupt noch nichts bekannt war, andererseits aus den wenigen, über das Verhalten von

β -Sulfosäuren vorhandenen Literaturangaben sich irgendwelche Regel nicht entnehmen ließ. Dabei tritt nämlich z. B. neben der Substitution einer Sulfogruppe durch Ammoniak in einem an sich ganz analogen Fall die Bildung einer Aminoxyanthrachinonsulfosäure ein (vergl. Bourcart, Bull. de la Soc. Chim. de Paris 33, 264; Ber. 12 [1879] S. 1419). Bei der Einwirkung von Anilin auf Anthrachinon- β -monosulfosäure (vergl. Patentschrift 136872, Kl. 12 o) tritt ein Austausch der Sulfogruppe gegen den Aminrest überhaupt nicht ein.

Beispiel 1.

30 kg 1·5-anthrachinondisulfosaures Kalium werden mit 400 l 5-prozentiger wäßriger Monomethylaminlösung im Autoklaven so lange auf etwa 150° erhitzt, bis keine unveränderte Disulfosäure mehr nachzuweisen ist. Nach dem Erkalten ist der Gefäßinhalt zu einem Kristallbrei erstarrt, welcher von der wenig gefärbten Mutterlauge durch Absaugen getrennt wird. Der so erhaltene Kristallbrei wird mit Wasser ausgekocht und filtriert. Hierbei bleiben geringe Mengen durch zweifache Substitution entstandenes symmetrisches 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patentschrift 144634, Kl. 12 q, Beispiel 5) in großen Kristallen ungelöst zurück, während die 1·5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure



bezw. deren Kaliumsalz in Lösung geht und beim Erkalten in langen violettbraunen Nadeln auskristallisiert.

In analoger Weise wird aus 1·8-Anthrachinondisulfosäure die 1·8-Methylaminoanthrachinonsulfosäure sowie, durch Ersatz des Methylamins durch Ammoniak und Anwendung einer etwas höheren Temperatur, die 1·5- und 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäure dargestellt.

Beispiel 2.

Erhitzt man im Beispiel 1 längere Zeit auf 160°, bis auch die intermediär gebildete 1·5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure verschwunden ist (wobei man zweckmäßig von vornherein eine etwas stärkere, z. B. 10-prozentige Methylaminlösung verwendet), so erhält man einen Kristallbrei von ganz reinem symmetrischen 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon. In gleicher Weise werden die analogen Produkte, wie das symmetrische 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patentschrift 144634, Kl. 12 q, Beispiel 5), sowie 1·5- und 1·8-Diaminoanthrachinon erhalten.

Beispiel 3.

10 kg 1·5-Anthrachinondisulfosäure werden mit 100 kg p-Toluidin unter Rühren auf etwa 170° erhitzt, bis die Disulfosäure vollständig verschwunden und in einer aufgearbeiteten Probe keine wasserlösliche Farbstoffsulfosäure (intermediär gebildete 1·5-p-Tolylaminoanthrachinonsulfosäure) mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen und der erhaltene Niederschlag aus Pyridin umkristallisiert. Man erhält so das bekannte 1·5-Di-p-tolylaminoanthrachinon.

	Lösung in Wasser	Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure	Lösung in 40-prozentigem Oleum	Färbung auf ungebeizter Wolle
1·5-Aminoanthrachinon- sulfosäure	orange	Lösung wird fast farblos, kristallinische Abscheidung eines weißen Salzes	orange-gelb	orangerot
1·8-Aminoanthrachinon- sulfosäure	orange	Lösung wird fast farblos, kristallinische Abscheidung eines weißen Salzes	karminrot	ziegelrot
1·5-Methylamino- anthrachinonsulfosäure	johannisbeerrot	Lösung wird fast farblos	schmutzigrot	blaurot
1·8-Methylamino- anthrachinonsulfosäure	blaurot	Lösung wird fast farblos	fuchsinrot	bordeauxrot.

Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung anderer primärer aromatischer Amine oder von 1·8-Anthrachinondisulfosäure.

Die Eigenschaften einer Anzahl der nach dem neuen Verfahren erhältlichen Produkte sind in vorstehender Tabelle (S. 285) zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 175024 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man

zwecks teilweisen oder gänzlichen Ersatzes der Sulfogruppen in der 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäure durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen an Stelle der Anthrachinon- α -monosulfosäure hier die nach dem Verfahren des Patentes 157123, Kl. 12 o erhältlichen 1·5- und 1·8-Anthrachinondisulfosäuren verwendet.

No. 156803. (F. 18848.) KL. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Diamidoanthrachinon bzw. 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon.

Vom 8. Mai 1904.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 17. Oktober 1904.

In den Patentschriften 125391 und 135561 ist gezeigt, daß das 1·4-Diamidoanthrachinon dadurch erhalten wird, daß man Acetyl- α -amidoanthrachinon nitriert, die so dargestellte Acetylverbindung durch Verseifen der Acetylgruppe in p-Nitroamidoanthrachinon überführt und dieses schließlich reduziert.

Dasselbe Verfahren läßt sich nach den Patenten 127780 und 143804 auf die Diacetyl-derivate der 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinone übertragen und liefert als Endprodukte der Reaktion ein und dasselbe 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon.

Es wurde nun gefunden, daß 1·4-Diamidoanthrachinon und 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon auch erhalten werden, wenn man die von dem α -Monoamidoanthrachinon bzw. von dem 1·5- oder 1·8-Diamidoanthrachinon sich ableitenden Nitramine nitriert und die gewonnenen p-Nitronitramine mit reduzierenden Mitteln behandelt. Dies war nicht vorauszu-
sehen. Denn es ist bekannt, daß die einfachen Nitramine der Benzolreihe, die sogenannten Diazobenzolsäuren, sich äußerst leicht in o-Nitraniline umwandeln, so daß die Möglichkeit der Gewinnung von p-Nitroderivaten auf diesem einfachen Wege beinahe ausgeschlossen erscheinen mußte. Zudem konnte nicht von vornherein angenommen werden, daß die Nitramine der Anthrachinonreihe sich so einfach darstellen lassen und so beständige Körper sein würden, deren technische Verwendung leicht möglich ist. Auffallenderweise entstehen sie z. B. vollkommen glatt, wenn man die Diazoniumsalze der genannten α -Amidoanthrachinone in wäßriger Lösung mit unterchlorigsauren Salzen behandelt, während nach Th. Zincke und A. Kuchenbecker (Ann. 330, 28) aus p-Nitrodiazobenzolchlorid unter

denselben Umständen lediglich p-Dinitroazobenzol gewonnen wird. Andere beständige und keine Sulfogruppen enthaltende Diazoniumsalze sind aber von diesen Autoren auf ihr Verhalten gegen unterchlorigsaure Salze nicht untersucht worden.

Nitronitramine der Anthrachinonreihe sollen wohl nach Patent 146848 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amidoanthrachinone gebildet werden. Es ist indessen dort angegeben, daß bei Anwendung von 1·5-Diamidoanthrachinon z. B. zunächst vier Nitrogruppen in den Anthrachinonkern eintreten und die Nitraminbildung erst bei Vorhandensein von einem weiteren Überschuß von Salpetersäure stattfindet, so daß in diesem Falle nur ein Tetranitro-1·5-dinitramin erhalten werden kann. Einfache p-Nitronitramine waren bisher nicht bekannt.

Beispiel 1.

1·4-Diamidoanthrachinon.

Zu einer etwa 5prozentigen Lösung von Anthrachinon- α -diazoniumsulfat läßt man eine etwa 6 pCt wirksames Chlor enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron so lange unter Eiskühlung zuffießen, bis ein Überschuß vorhanden ist. Die Lösung erstarrt dabei allmählich zu einem Brei von kleinen, eigell gefärbten Nadeln, dem Natronsalz vom α -Nitramin. Dieses wird abfiltriert, in Wasser gelöst und das Nitramin aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure als hellgelber Niederschlag gefällt. Zur völligen Reinigung kann es aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert werden und wird so

in gelben, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist auch in kochendem Wasser ganz unlöslich und nur wenig löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. Das Natronsalz ist tiefer gefärbt als die freie Säure und wird aus der wäßrigen Lösung durch einen Überschuß von Natronlauge gefällt. Durch Behandeln mit Schwefelnatrium wird α -Amidoanthrachinon zurückgebildet.

Analyse vom Nitramin.

Berechnet für: Gefunden:

<chem>NHN(O)C1=CC(=O)C2=CC=CC=C2C1=O</chem>		
C	62,68	62,68
H	2,98	3,09
N	10,44	10,46

Analyse vom Natronsalz.

Berechnet für: Gefunden:

<chem>[Na]N(O)C1=CC(=O)C2=CC=CC=C2C1=O</chem>		
C	57,93	57,40
H	2,04	2,54
N	9,65	9,61
Na	7,93	7,56

Das Salz verlor bei 150° 17,8 pCt Wasser; berechnet für $3\frac{1}{2}$ aq 17,84 pCt.

Zur Überführung in das p-Nitroderivat wird das Nitramin in die 5fache Menge Salpetersäure von 1,5 spez. Gewicht bei etwa 0° eingetragen und die Mischung etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die Masse wird dann auf Eis gegossen, der abgeschiedene hellbraune Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Das so dargestellte p-Nitronitraminoanthrachinon ist ein hellbraunes, kristallinisches Pulver, das bei etwa 117° verpufft. Es ist in Wasser ganz unlöslich und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Natronlauge löst es sich mit brauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Durch Behandeln mit reduzierenden Mitteln gibt es das in der Patentschrift 135561 beschriebene 1·4-Diamidoanthrachinon. Dieses entsteht z. B. direkt, wenn man das p-Nitronitramin mit der 5fachen Menge Schwefelnatrium, das in der doppelten Menge Wasser gelöst ist, auf dem Wasserbad erhitzt. Die

Lösung färbt sich zuerst braun, dann grün und schließlich violett, wobei das Diamidoanthrachinon sich als violetter Niederschlag abscheidet.

Beispiel 2.

1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon.

Das Anthrachinon-1·5-dinitramin wird in derselben Weise dargestellt wie das entsprechende Derivat vom α -Monoamidoanthrachinon. Das Natronsalz kristallisiert in goldgelben Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Verlust von Kristallwasser zunächst rot färben und dann unter starkem Aufblähen in einer an das Rhodanquecksilber erinnernden Weise plötzlich zersetzen. Das aus der wäßrigen Lösung des Natronsalzes durch Kohlensäure oder stärkere Säuren abgeschiedene Dinitramin verpufft bei 203°.

Analyse vom Natronsalz

(bei 150° getrocknet).

Berechnet für: Gefunden:

<chem>[Na]N(O)C1=CC(=O)C2=CC=CC=C2C1=O</chem>		
N	14,51	14,49
Na	12,03	11,74

Die Nitrierung vom 1·5-Dinitramin geschieht ebenfalls wie oben beschrieben. Das 4·8-Dinitro-1·5-dinitramin ist ein kristallinisches, hellbraunes Pulver, das bei 134° ziemlich lebhaft verpufft. Es ist unlöslich in Wasser und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist es verhältnismäßig schwer löslich mit roter Farbe. Durch Reduktion mit Schwefelnatrium wird es in das durch die blaue Farbe der Acetonlösung besonders charakterisierte 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon übergeführt.

In ähnlicher Weise werden die entsprechenden Derivate vom 1·8-Diamidoanthrachinon erhalten.

Zur Darstellung der Nitramine können selbstverständlich an Stelle der unterchlorigsauren Salze auch andere Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, angewendet werden. Man kann auch vor der Oxydation die Diazoniumsalze durch Behandeln mit Alkalien in n- oder i-Diazotate umwandeln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Diamidoanthrachinon bzw. 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon, dadurch gekennzeichnet, daß man Diazoderivate vom α -Monoamidoanthrachinon

bzw. 1·5- oder 1·8-Diamidoanthrachinon zu Nitraminen oxydiert, diese nitriert und die gewonnenen p-Nitronitramine mit reduzierenden Mitteln behandelt.

No. 156056. (F. 15063.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff methylierten Amidoanthrachinonen.

Vom 21. Mai 1901.

Ausgelegt den 4. Juli 1904. — Erteilt den 26. September 1904.

Im Patent 112115 ist gezeigt, daß durch Einwirkung von Formaldehyd und schwefliger Säure auf Amidoanthrachinone und deren Derivate wasserlösliche Verbindungen entstehen, welche den Methylsulfosäurerest am Stickstoff enthalten.

Andere chemisch nicht charakterisierte Verbindungen entstehen nach dem Verfahren des Patentes 123745, wenn man auf Diamidoanthrachinone Formaldehyd, zweckmäßig in alkoholischer Lösung, bei Abwesenheit von Mineralsäuren einwirken läßt.

Ganz andere Resultate werden nun erhalten, wenn man auf Amidoanthrachinone Formaldehyd in stark mineral-saurer Lösung einwirken läßt. Es entstehen nämlich hierbei die technisch wichtigen Methyl-derivate der Amidoanthrachinone.

Eine ähnliche Reaktion ist bereits in der Patentschrift 80520 für Diamine der Fettreihe beschrieben. Es war jedoch keineswegs vorauszusehen, daß auch Amidoanthrachinone sich nach diesem Verfahren durch Formaldehyd methylieren lassen würden, da nach den Beispielen des obigen Patentes die Methylierung der Diamine in Abwesenheit von Säuren erfolgt, während, wie oben schon hervorgehoben, Amidoanthrachinone in Abwesenheit von Mineralsäuren mit Formaldehyd in ganz anderem Sinne (s. die Patente 112115 und 123745) reagieren.

Beispiel:

Eine Lösung von 10 kg Monoamidoanthrachinon in 150 kg Schwefelsäure von 66° B ϵ wird in 150 l einer gut gekühlten 40-prozentigen Lösung von Formaldehyd so einlaufen

gelassen, daß die Temperatur nicht über 20 bis 30° steigt. Dann erwärmt man während 2 bis 3 Stunden auf 55 bis 60°, wobei die ursprünglich rotviolette Farbe der Schmelze allmählich schmutzigblau, dann olive und schließlich fast farblos wird. Man läßt dann erkalten und gibt unter gutem Rühren vorsichtig so lange Wasser hinzu, bis eine vom dunkel gefärbten Niederschlag abfiltrierte Probe beim Verdünnen mit Wasser einen hellroten Niederschlag gibt.

Wenn dieser Punkt erreicht ist, filtriert man das Ganze und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Der so erhaltene Niederschlag besteht aus dem in der Patentschrift 144634 beschriebenen α -Monomethylamidoanthrachinon. Durch Kristallisation aus Pyridin wird letzteres sofort rein erhalten.

In ähnlicher Weise verläuft die Reaktion bei Anwendung von anderen starken Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Monoamidoanthrachinon durch 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinon, so erhält man ebenfalls Methyl-derivate dieser Verbindungen. So werden z. B. in analoger Weise die bereits in der Patentschrift 144634 beschriebenen symmetrischen 1·5- und 1·8-Dimethylamidoanthrachinone erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff methylierten Amidoanthrachinonen, darin bestehend, daß man auf Amidoanthrachinone Formaldehyd in mineral-saurer Lösung einwirken läßt.

No. 165728. (F. 17907.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten.

Vom 18. August 1903.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß sowohl die im Patent 158531 der Kl. 12 q beschriebenen Aryläther des Anthrachinons als auch die analog konstituierten Äther der Thiophenole des Patentes 116951 der Kl. 12 o beim Behandeln mit Ammoniak oder mit Aminen den Phenolrest bzw. Thiophenolrest gegen den Aminrest austauschen. Von den Aminen haben sich für die Reaktion primäre aromatische sowie primäre und sekundäre aliphatische Amine als geeignet erwiesen. Andere am Anthrachinonkern haftende negative Radikale werden eventuell mit ersetzt. Diese Substitutionen können auch stufenweise erfolgen. Man gelangt so teils zu bekannten, teils zu neuen Verbindungen, welche als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von hoher Bedeutung sind.

Beispiel 1.

Ein Gemisch von 100 kg einer 10 prozentigen Methylaminpyridinlösung und 5 kg Erythrooxyanthrachinonphenyläther wird im Autoklaven 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung oder Versetzen der kalten Lösung mit Wasser oder Methylalkohol kristallisiert das bekannte α -Methylaminoanthrachinon (Patent 144634 der Kl. 12 q) aus.

Beispiel 2.

10 kg Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden mit 100 kg Anilin 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Anilin teilweise abdestilliert und die zurückbleibende rote Lösung nach dem Abkühlen auf 70° mit Methylalkohol verdünnt. Beim Stehenlassen kristallisiert das wohlbekanntes α -Phenylaminoanthrachinon (vergl. z. P. Patent 115048 der Klasse 12 q) aus.

Beispiel 3.

5 kg Erythrooxyanthrachinonphenyläther werden 6 Stunden lang mit der fünffachen Menge β -Naphthylamin auf 180° erhitzt. Man verdünnt die Schmelze, sobald die rote Farbe an Intensität nicht mehr zunimmt, mit der zwei- bis fünffachen Menge Methylalkohol. Das ausgeschiedene Produkt wird zur Reinigung aus Pyridin und Alkohol umkristallisiert. Es ist identisch mit dem durch Einwirkung von α -Monohalogenanthrachinon auf β -Naphthylamin

Friedlaender. VIII.

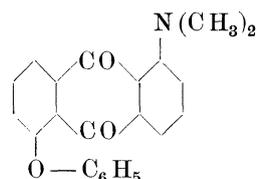
erhaltenen 1- β -Naphthylaminoanthrachinon (s. a. Patent 142052 der Kl. 12 q).

Beispiel 4.

10 kg Anthrarufindiphenyläther werden mit 20 bis 30 kg 10 prozentiger Monomethylaminpyridinlösung auf 150 bis 160° erhitzt. Nach 4- bis 5stündigem Erhitzen läßt man erkalten und versetzt die Lösung mit Wasser, wobei sich das bekannte symmetrische 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patent 144634) ausscheidet.

Beispiel 5.

5 kg Anthrarufindiphenyläther werden mit 40 bis 50 kg 10 prozentiger Dimethylaminpyridinlösung 3 Stunden auf 110 bis 115° erwärmt. Man gießt nun die erkaltete Schmelze auf Eis und läßt so lange stehen, bis die ausgeschiedene ölige Masse fest geworden ist. Der Rückstand wird nun in 20 prozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung von ungelöster Substanz abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Reaktionsprodukt mit Natron ausgeschieden und aus Alkohol umkristallisiert, wobei man schöne rote Kristalle erhält. Das Produkt besitzt folgende Formel:



was daraus hervorgeht, daß es identisch mit dem Produkt ist, welches man durch Kondensation von 1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon mit Phenol erhalten kann (Eigenschaften s. Tabelle. Vergl. Patent 158531, Beispiel 18).

Beispiel 6.

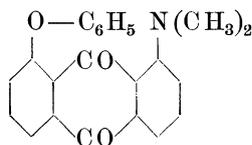
10 kg Anthrarufindiphenyläther werden mit der zehnfachen Menge p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die violette Färbung der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Das hierbei gebildete 1·5-Di-p-tolylaminoanthrachinon (Patent 106227, Kl. 12) scheidet sich beim Abkühlen oder beim Verdünnen der Schmelze mit Methylalkohol ab.

Beispiel 7.

Ersetzt man in dem Beispiel 4 den Anthra-rufindiphenyläther durch den Chrysazindiphenyl-äther, so erhält man das symmetrische 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patent 144634).

Beispiel 8.

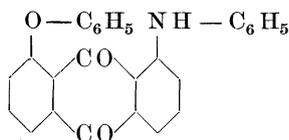
6 kg Chrysazindiphenyläther werden mit 40 kg 10prozentiger Dimethylaminpyridinlösung 3 Stunden auf 115° erwärmt und die Schmelze, wie in Beispiel 5 angegeben, aufgearbeitet. Die Substanz, welcher die Formel



zukommt, kristallisiert aus Alkohol in derben Kristallen (Eigenschaften s. Tabelle).

Beispiel 9.

10 kg Chrysazindiphenyläther werden mit 100 kg Anilin 5 bis 7 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen der abgekühlten Lösung mit Alkohol fällt das primäre Einwirkungsprodukt aus. Man erhält es leicht rein durch Umkristallisieren aus Pyridin, aus welchem es sich in langen, glänzenden Nadeln abscheidet. Das Produkt hat folgende Konstitution:



was daraus hervorgeht, daß es identisch ist mit dem Produkt, welches durch Kondensation von 1-Nitro-8-phenylaminoanthrachinon mit Phenol erhalten werden kann (Eigenschaften s. Tabelle).

Beispiel 10.

10 kg des nach dem Verfahren des Patent 116951 aus p-Thiokresol und 1·8-Dinitroanthrachinon erhältlichlichen Chrysazin-di-p-thio-

kresoläthers werden mit 100 bis 200 kg 10prozentiger Methylaminpyridinlösung 2 Stunden auf 130° erhitzt. Man läßt nun erkalten und verdünnt die Lösung mit Wasser, wobei sich das symmetrische 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patent 144634) fast rein in dunkel glänzenden Blättchen ausscheidet.

Beispiel 11.

10 kg des nach dem Verfahren des Patent 158531 durch Ersatz von einer Nitrogruppe im 1·8-Dinitroanthrachinon gegen den Orthokresolrest erhältlichlichen 1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläthers werden mit einer 10prozentigen Methylaminpyridinlösung im Autoklaven auf 140° erhitzt, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen und die Lösung intensiv violett geworden ist. Die Schmelze enthält das bekannte symmetrische 1·8-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patent 144634).

Beispiel 12.

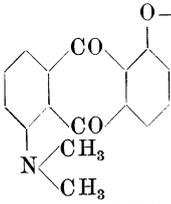
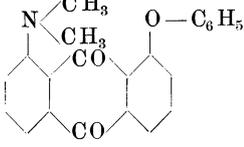
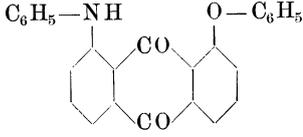
5 kg des nach dem Verfahren des Patent 116951 aus der theoretischen Menge p-Thiokresol und 1·5-Dinitroanthrachinon hergestellten 1-Nitro-5-p-thiokresoläthers werden mit der zwanzigfachen Menge 8prozentiger Dimethylaminpyridinlösung 4 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt. Durch Verdünnen der erkalteten Schmelze mit Wasser erhält man das bekannte 1·5-Tetramethyldiaminoanthrachinon (Patent 136777 der Kl. 12 q).

Beispiel 13.

10 kg der im Patent 158531 beschriebenen 1-Phenoxy-5-anthrachinonsulfosaure werden mit 100 kg 10prozentiger Monomethylaminlösung 5 Stunden im Autoklaven auf 130 bis 150° erhitzt, worauf sich das gebildete symmetrische 1·5-Dimethyldiaminoanthrachinon (Patent 144634) nahezu rein abscheidet.

Beispiel 14.

2 kg 1-phenoxy-5-anthrachinonsulfosaures Ammonium werden mit 20 bis 30 kg 20prozentigem Ammoniak 24 Stunden im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das ausgeschiedene 1·5-Diaminoanthrachinon wird nach dem Erkalten durch Filtration isoliert.

	Lösung in			
	H ₂ SO ₄ 66°	Pyridin	Oleum 60 pCt	Eisessig
<p>1-Dimethylamino-5-phenoxy-anthrachinon</p>  <p>(Beispiel 5.) F. P. 147 bis 149°</p>	orange, beim Verdünnen mit Wasser hellgelb	rotorange	braunrot	rot, beim Verdünnen mit Wasser gelb
<p>1-Dimethylamino-8-phenoxy-anthrachinon</p>  <p>(Beispiel 8.) F. P. 127 bis 128°</p>	gelb, beim Verdünnen mit Wasser gelb	rot	hellgelb	orange, beim Verdünnen mit Wasser hellgelbe Färbung
<p>1-Phenoxy-8-phenylaminoanthrachinon</p>  <p>(Beispiel 9.) F. P. 173 bis 174°</p>	braun, beim Verdünnen mit Wasser rote Flocken	rot	blau	rot, beim Verdünnen mit Wasser Fällung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Amino- bzw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Anthrachinonaryläther oder Anthrachinon-thioaryläther bzw. Derivate dieser Körper

Ammoniak bzw. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt.

E. P. 11196 vom 29. Mai 1905. Fr. P. 354717 vom 27. Mai 1905.

No. 175069. (F. 19686.) KL. 12 q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

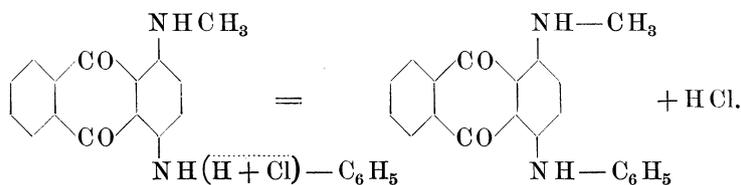
Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten.

Vom 10. Januar 1905.

Ausgelegt den 23. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Behandelt man Aminoanthrachinone oder Aminoanthrachinonderivate bei Gegenwart von Metallsalzen, zweckmäßig unter Zusatz eines salzsäurebindenden Mittels, mit Halogenbenzol oder dessen Derivaten, so findet überraschender-

weise unter Austritt von Halogenwasserstoff in recht glatter Weise der Eintritt eines oder mehrerer Benzolreste in die Aminogruppen statt und man erhält Arylaminoanthrachinone z. B. gemäß folgender Gleichung:



Die so erhaltenen Arylaminoanthrachinone sind bekanntlich als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von technischer Bedeutung.

Die Ausführbarkeit dieses Verfahrens war aus den Angaben der Patentschriften 145189 und 146102 der Kl. 12q nicht zu entnehmen. Abgesehen davon, daß es sich dort nur um die Substitution von Anilin- bzw. Naphthalinderivaten handelt, gelangen nach diesen Verfahren ausdrücklich nur zwei halogensubstituierte aromatische Säuren (die o-Chlor- bzw. o-Brombenzoesäure) zur Anwendung. Dazu kommt, daß man nach den bisherigen Literaturangaben (vergl. Journal für praktische Chemie 48 N. F. S. 458 ff.) annehmen mußte, daß Halogenbenzole mit Aminen im allgemeinen nur unter sehr energischen Reaktionsbedingungen und in sehr wenig glatter Weise reagieren.

Beispiel 1.

100 kg 1-Aminoanthrachinon werden in 100 kg Nitrochlorbenzol gelöst und nach Zusatz von 0,5 kg Kupferchlorid und 3 kg wasserfreiem Natriumacetat auf 200° erhitzt, bis kein unverändertes 1-Aminoanthrachinon mehr nachzuweisen ist. Man treibt nun das überschüssige p-Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand aus Pyridin um. Eigenschaften des so erhaltenen 1-p-Nitrophenylaminoanthrachinons s. Tabelle. Ganz analog verläuft die Reaktion bei Anwendung von 2-Aminoanthrachinonen.

Beispiel 2.

10 kg 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon, 100 kg Chlorbenzol, 0,5 Kupferchlorid und 5 kg wasserfreies Natriumacetat werden im Druckgefäß so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich grünlich-blau in Pyridin löst. Man treibt nun das überschüssige Chlorbenzol mit Wasserdampf ab

und kristallisiert den Rückstand aus Anilin oder Pyridin um. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem nach dem Verfahren der Patentschrift 159129 der Kl. 22b erhältlichen 1-Methylamino-4-phenylaminoanthrachinon.

Beispiel 3.

10 kg 1·4-Diaminoanthrachinon, 100 kg 1·4-Dichlorbenzol, 0,5 kg Kupferchlorid und 3 kg wasserfreies Natriumacetat werden in geschlossenem Gefäß so lange auf 200 bis 210° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr grüner wird. Man treibt nun das überschüssige p-Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab und kristallisiert den Rückstand um. Man erhält so ein Produkt, welches höchstwahrscheinlich durch Eintritt von 2 Molekülen Dichlorbenzol in die Aminogruppen entstanden und als symmetrisches Dichlor-1·4-diphenylaminoanthrachinon aufzufassen ist.

Beispiel 4.

10 kg 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon, 100 kg p-Chloranilin, 5 kg wasserfreies Natriumacetat, 0,5 kg Kupferchlorid werden so lange auf 200° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr grüner wird. Die Aufarbeitung geschieht in der in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Weise. Der erhaltene Körper löst sich mit schön blauer Farbe in organischen Solventien und zeigt ziemlich stark basische Eigenschaften.

Beispiel 5.

10 kg 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon, 100 kg p-Nitrochlorbenzol, 5 kg Natriumacetat, 0,5 kg Kupferchlorid werden auf 200° erhitzt, bis die Schmelze nicht mehr grüner wird. Das Einwirkungsprodukt wird gemäß Beispiel 1 isoliert und stellt einen grünen Farbkörper dar.

	L ö s u n g i n			
	Nitrobenzol	konzentrierter Schwefelsäure	H ₂ SO ₄ + Bor-säure	Oleum von 45 pCt
1-Aminoanthrachinon + p-Nitrochlorbenzol	braungelb	olivgrün	violettblau	braun
1-Aminoanthrachinon + 1·3·4-Dinitrochlorbenzol	sehr schwer löslich, gelb	grün	violett	braun
1·4-Diaminoanthrachinon + p-Dichlorbenzol	blaugrün	blau	blau	blau
1·4-Diaminoanthrachinon + p-Nitrochlorbenzol	gelblichgrün	blaugrün	blaugrün	rotbraun
1-Methylamino-4-aminoanthrachinon + p-Nitrochlorbenzol	grün	blau	blau	braun
1-Methylamino-4-aminoanthrachinon + p-Dichlorbenzol	blaugrün	grünlichblau	violettblau	blau
1-Methylamino-4-aminoanthrachinon + p-Chloranilin	smaragdgrün	violettblau	violett	blaugrün

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonen und deren Derivaten, darin bestehend, daß man auf Aminoanthrachinone oder deren Derivate Halogenbenzole oder deren

Derivate bei Gegenwart von Metallsalzen einwirken läßt.

Fr. P. 362140 vom 3. Januar 1906. E. P. 352 vom 5. Januar 1906.

Die Reaktion verläuft einigermaßen glatt nur bei Einwirkung von Nitrochlorbenzolen.

No. 156759. (F. 13940.) KL. 12 q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Anthrazenreihe.

Vom 19. März 1901.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 17. Oktober 1904.

Die nach dem Verfahren der Patentschriften 136777 und 144634 erhältlichen sekundären und tertiären Alkylderivate der Amidoanthrachinone oder deren Sulfosäuren lassen sich durch Behandeln mit Salpetersäure in Nitroderivate überführen, welche als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen von großem technischen Interesse sind.

So werden z. B. beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen die Nitrogruppen durch den Arylaminrest leicht ersetzt, und man erhält, je nach der Stellung des Substituenten, rote, blaue bis grüne Farbstoffe. Ferner erhält man durch Reduktion der Nitrogruppe oder durch deren Ersatz durch primäre oder sekundäre Amine der Fettreihe eine große Anzahl wertvoller Verbindungen, die zum Teil bis jetzt nicht dargestellt werden konnten.

Im Gegensatz zu den Amidoanthrachinonen selbst, welche sich nach den bisherigen Veröffentlichungen nicht glatt nitrieren lassen, erfolgt die Nitrierung der Alkylamidoanthrachinone im allgemeinen sehr leicht nach den üblichen Arbeitsmethoden, z. B. mittelst Salpetersäure der verschiedensten Konzentration, oder mittelst Nitriersäure, oder mittelst Mischungen von Salpetersäure mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Eisessig usw.

Bei Anwendung von tertiären Alkylamidoanthrachinonen findet hierbei neben der Nitrierung oft Abspaltung von Alkylgruppen durch gleichzeitige Oxydation statt, indem dann Nitroderivate der sekundären Alkylamidoanthrachinone gebildet werden.

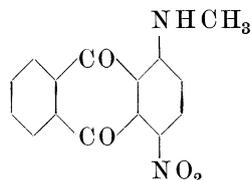
Die so erhältlichen Nitroverbindungen sind durch großes Kristallisationsvermögen ausge-

zeichnet, und ihr basischer Charakter ist gegenüber den nicht nitrierten Alkylamidoanthrachinonen merklich abgeschwächt.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Nitroverbindungen wird durch folgende Beispiele erläutert, ohne daß es jedoch auf die in folgendem beschriebenen speziellen Arbeitsweisen oder auf die Darstellung der speziell beschriebenen Verbindungen beschränkt wird.

Beispiel 1.

10 kg α -Monomethylamidoanthrachinon werden in 200 l Salpetersäure von 33° Bé., welche auf 60° erwärmt sind, langsam und unter gutem Rühren eingetragen, derart, daß die Temperatur nicht über 65° steigt. Die Nitrierung geht rasch vonstatten; der gebildete Nitrokörper scheidet sich aus der Salpetersäure in Form rotbrauner, glänzender Kristalle ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden. Dieselben stellen das 1·4-Nitromethylamidoanthrachinon



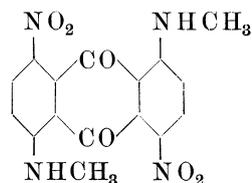
vermengt mit etwas Orthoverbindung dar. Durch Auskochen mit Alkohol und Kristallisieren des Rückstandes aus Pyridin erhält man die reine Paraverbindung in Form von langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 250°, welche in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, leichter in Aceton und Pyridin mit orangeroter Farbe löslich sind. In 25-prozentiger Salzsäure ist die Verbindung im Gegensatz zum Monomethylamidoanthrachinon unlöslich.

In der Salpetersäuremutterlauge befindet sich das isomere o-Nitromethylamidoanthrachinon, welches sich von der oben beschriebenen Para-(1·4-) Verbindung durch größere Löslichkeit in organischen Solventien unterscheidet und auf Grund dieser Eigenschaft leicht getrennt werden kann.

Beispiel 2.

10 kg symmetrisches 1·5-Dimethyldiamidoanthrachinon werden langsam unter gutem Umrühren in 100 l Salpetersäure von 42° Bé. eingetragen, indem man Sorge trägt, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Die erst gelbe Farbe der Lösung geht unter vorübergehender Abscheidung eines farblosen salpetersauren Salzes allmählich in Violett, dann in Blaurot über, wobei sich gleichzeitig dunkel-

violette Kristalle des gebildeten p-Dinitroderivates von der Konstitution



abscheiden. Dieser Körper zeigt schwach basische Eigenschaften, er löst sich in Pyridin mit blauer Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Wasser erst rot, dann violett wird und schließlich die Nitroverbindung als dunkelvioletten Niederschlag abscheidet.

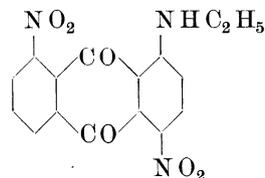
Statt der Salpetersäure von 42° Bé. kann man auch schwächere Säure, z. B. von 33° Bé., verwenden, wobei die Nitrierung längere Zeit bzw. etwas höhere Temperatur erfordert.

Beispiel 3.

In eine Mischung von 10 kg Salpetersäure von 95 pCt HNO₃-Gehalt und 50 kg Eisessig werden nach und nach 10 kg symmetrisches 1·8-Dimethyldiamidoanthrachinon bei einer Temperatur von 30 bis 35° eingetragen. Man erwärmt nun vorsichtig auf 60 bis 70°, wobei sich das gebildete p-Dinitroderivat bald kristallinisch abscheidet. Eigenschaften s. Tabelle.

Beispiel 4.

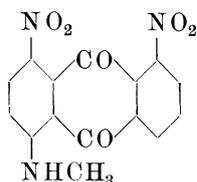
10 kg 1·8-Nitroäthylamidoanthrachinon werden in 100 l Salpetersäure von 42° Bé. gelöst, indem Sorge getragen wird, daß keine Temperatursteigerung über 30 bis 40° stattfindet. Nach kurzer Zeit scheidet sich das gebildete 1·5-Dinitro-8-äthylamidoanthrachinon



chemisch rein in Form langer rotbrauner Nadeln vom Schmelzpunkt 253° ab, welche in Salzsäure unlöslich, schwer löslich in konzentrierter Schwefelsäure sind und beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Borsäure eine intensiv violette Lösung geben.

Analog dem 1·8-Nitroäthylamidoanthrachinon verhalten sich 1·8-Nitromethylamidoanthrachinon sowie die entsprechenden 1·5-Nitroalkylamidoanthrachinone.

Löst man z. B. ein Teil 1·5-Nitromethylamidoanthrachinon in 10 Volumen Salpetersäure von 42° Bé., so scheiden sich zunächst farblose Tafeln des salpetersauren Salzes ab, welche nach und nach in dunkle Nadeln des 1·8-Dinitro-5-methylamidoanthrachinons



übergehen.

Beispiel 5.

10 kg α -Dimethylamidoanthrachinon werden in 200 kg Eisessig gelöst, mit 6 kg Salpetersäure von 42° Bé. versetzt, die Lösung erst auf dem Wasserbade erwärmt, dann 1 bis 2 Stunden auf den Siedepunkt des Eisessigs erhitzt. Hierbei scheiden sich allmählich in reichlichem Maße schöne braunrote Kristalle ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden und das in Beispiel 1 beschriebene 1·4-Nitromonomethylamidoanthrachinon darstellen. In der Eisessigmutterlauge befindet sich das in untergeordneter Menge entstandene, gleichfalls im Beispiel 1 erwähnte 2·1-Nitromethylamidoanthrachinon. Es hat also neben der Nitrierung eine Aboxydierung einer Methylgruppe stattgefunden, worauf schon die im Laufe der Operation auftretenden salpetrigen Dämpfe hinweisen. Diese Aboxydierung der Methylgruppe verläuft offenbar ganz glatt, da die Ausbeuten an Nitroverbindungen ziemlich die gleichen sind als wie bei Anwendung von Monomethylamidoanthrachinon.

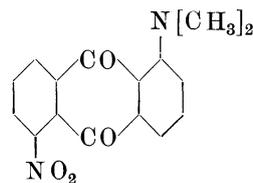
Dem α -Dimethylamidoanthrachinon analog verhalten sich 1·5- und 1·8-Tetramethyldiamidoanthrachinon.

Nitriert man Dimethylamidoanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur mit der für 1 Molekül berechneten Menge oder einem mäßigen Überschuß Salpetersäure, so erhält man, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich, ohne daß Oxydation von Methylgruppe stattfindet, glatt 1·5- und 1·8-Nitrodimethylamidoanthrachinon.

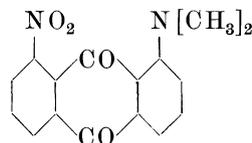
Beispiel 6.

5 kg Dimethylamidoanthrachinon werden in 50 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit 8 l Nitriersäure (0,2 kg HNO₃ im Liter enthaltend) versetzt. Man erwärmt einige Stunden auf 50 bis 60°, läßt erkalten und gießt auf 200 kg Eis. Aus der erhaltenen Lösung scheiden sich bald schöne farblose

Kristalle eines Sulfates ab, welche, mit Ammoniak oder essigsauerm Natron zersetzt, das auch nach dem Patente 136777 erhältliche 1·5-Nitrodimethylamidoanthrachinon



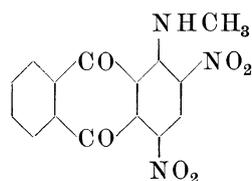
in ausgezeichneter Reinheit liefert. Aus der Mutterlauge des Sulfates dieses Körpers wird durch Alkalien das in dem soeben erwähnten Patent 136777 beschriebene 1·8-Nitrodimethylamidoanthrachinon



ausgefällt.

Beispiel 7.

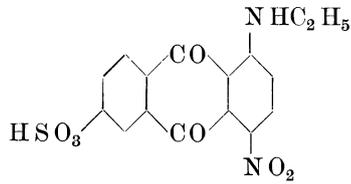
Erwärmt man 1 Teil α -Monomethylamidoanthrachinon oder α -Dimethylamidoanthrachinon oder o- oder p-Nitro- α -monomethylamidoanthrachinon (Beispiel 1) mit 10 bis 15 Teilen Salpetersäure von 42° Bé. längere Zeit auf dem Wasserbad, so scheiden sich allmählich schöne orangerote Kristalle ab, welche sehr wahrscheinlich das o-p-Dinitro- α -monomethylamidoanthrachinon



darstellen und welche schon bei ganz kurzem Kochen mit p-Toluidin eine reingrüne Schmelze geben, aus welcher durch Alkohol der gebildete grüne Farbstoff in schönen Kristallen abgetrennt wird.

Beispiel 8.

1 Teil 1-Äthylamidoanthrachinon-6-sulfosäure wird in 10 Teile Salpetersäure von 24° Bé. eingetragen und bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur so lange gerührt, bis die Substanz mit roter Farbe vollständig in Lösung gegangen ist. Man kühlt nun ab, wobei sich die gebildete 1-Äthylamido-4-nitroanthrachinon-6-sulfosäure



in schönen braunen Kristallen abscheidet.

Ganz analog werden aus 1-Methylamido-anthrachinon-6-sulfosäure oder aus den 1-Alkylamidoanthrachinon-7-sulfosäuren die entsprechenden Nitroderivate hergestellt.

Die Reaktionen einiger so dargestellten Verbindungen, soweit dieselben nicht schon früher beschrieben sind, befinden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	Lösung in Eisessig	Lösung in Eisessig nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure	Lösung in Pyridin
1-Methylamino-4-nitroanthrachinon 	schwer löslich, orangefarbt	etwas blauer	gelbrot
Sym. 1·5-Dimethylamido-4·8-dinitroanthrachinon 	schwer löslich, blaurot	violett	fuchsinrot
Sym. 1·8-Dimethylamido-4·5-dinitroanthrachinon 	schwer löslich, rotviolett	violett	violett

Verbindung	Lösung in Eisessig	Lösung in Eisessig nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure	Lösung in Pyridin
1-Methylamido-4·5-dinitroanthrachinon 	schwer löslich, rot	etwas blauer	rot
1-Methylamido-4·8-dinitroanthrachinon 	schwer löslich, rot	etwas blauer	blaurot
1-Äthylamido-4·8-dinitroanthrachinon 	blaurot	etwas blauer	blaurot
1-Methylamido-2·4-dinitroanthrachinon 	schwer löslich, orange	keine Veränderung	orange
1-Methylamido-4-nitroanthrachinon-6-sulfosäure 	schwer löslich, gelbrot	keine Veränderung	gelbrot
1-Äthylamido-4-nitroanthrachinon-6-sulfosäure 	rot	keine Veränderung	rot

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Anthrazenreihe, darin bestehend,

daß man Alkylamidoanthrachinone und deren Derivate mit Nitrierungsmitteln behandelt.

No. 167410. (F. 18881.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen.

Vom 20. Mai 1904.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Ortho-Nitroderivate der Aminoanthrachinone sind bisher nicht dargestellt worden. Die Nitrierung der Aminoanthrachinone selbst verläuft überhaupt nicht glatt und führt zu komplizierten zusammengesetzten Verbindungen, wie z. B. zu Nitronitraminen (vergl. Patentschrift 146848). Bei der glatt verlaufenden Nitrierung der Acylverbindungen (Acetyl-derivate, Oxaminsäuren usw.) der Aminoanthrachinone werden nach den vorliegenden Angaben nur Para-Nitroderivate erhalten, während die Entstehung von Ortho-Nitroverbindungen nicht beobachtet worden ist.

Es wurde nun gefunden, daß beim Nitrieren der Urethane der Aminoanthrachinone sich die sehr wichtigen Ortho-Nitroderivate bilden. So erhält man z. B. aus dem Urethan des α -Aminoanthrachinons neben dem Para-Derivat sehr reichliche Mengen Orthoverbindung. Dasselbe gilt in entsprechender Weise für die Diaminoanthrachinone.

Aus dem Urethan des β -Aminoanthrachinons erhält man ausschließlich Ortho-Nitroderivate, nämlich 2-Amino-1-nitro- und 2-Amino-3-nitroanthrachinon.

Die durch Verseifung der so erhältlichen Urethane entstehenden Ortho-Nitroaminoanthrachinone sind von hervorragender technischer Bedeutung. Unter anderem gehen sie durch Reduktion leicht in die bisher unbekanntenen Ortho-Diaminoverbindungen der Anthrachinonreihe*) über, welche infolge ihrer eigenartigen Konstitution zur Darstellung neuer Derivate sehr geeignet sind. So lassen sie sich beispielsweise leicht mit Ortho-Diketonen zu Azinen der Anthrachinonreihe kondensieren.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Urethane werden leicht erhalten, indem man auf die Aminoanthrachinone Chlorameisensäure-ester einwirken läßt. Sie können auch in der Weise dargestellt werden, daß man auf die

Aminoanthrachinone Phosgen einwirken läßt und die so erhaltenen Carbonylchloride mit Alkohol behandelt.

Beispiel 1.

20 kg β -Aminoanthrachinon, 200 kg Nitrobenzol und 12 kg Chlorkohlensäureäthylester werden etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Man läßt nun erkalten, wobei das gebildete Urethan in goldgelben Blättchen auskristallisiert. Diese lösen sich in organischen Lösungsmitteln gelb, in konzentrierter Schwefelsäure gelb. Beim Erhitzen dieser Lösung wird das Urethan unter Kohlensäureentwicklung in β -Aminoanthrachinon übergeführt.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

Gefunden:	Berechnet:
N = 4,98 pCt.	N = 4,74 pCt.

Ganz analog geht die Darstellung der Urethane der α -Aminoanthrachinone vor sich. Die Produkte sind dem aus β -Aminoanthrachinon dargestellten Urethan sehr ähnlich.

Beispiel 2.

In einer Lösung von 20 kg des Urethans aus β -Aminoanthrachinon in 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden bei 5 bis 10° 25 l einer im Liter 200 g HNO₃ enthaltenden Nitriersäure eingetragen. Man läßt nun noch etwa 2 Stunden bei der gleichen Temperatur rühren und gießt dann in 1500 l Eiswasser, wobei sich das Nitrierungsprodukt in hellgelben Flocken abscheidet. Man filtriert nun und wäscht mit heißem Wasser neutral. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemisch der Urethane des 1·2-Nitroamino- und des 3·2-Nitroaminoanthrachinons. Es löst sich in Alkali mit orangegelber, in Schwefelsäure mit gelber, in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Zur Gewinnung des 3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethans kristallisiert man das Gemisch

*) Die von Perger (Journal für praktische Chemie [2] 18, 133) als 1·2-o-Diaminoanthrachinon bezeichnete Verbindung hat vorgenommenen Untersuchungen zufolge eine andere Konstitution.

aus Nitrobenzol, wobei sich 3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan zuerst in Kristallen ausscheidet. Das 1-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan bleibt bei der Kristallisation des Gemisches aus Eisessig in der Mutterlauge zurück und kann durch Verdünnen mit Wasser gefällt werden. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren.

Beispiel 3.

In eine Lösung von 10 kg des aus α -Aminoanthrachinon erhältlichen Urethans in 100 kg Schwefelsäure von 66° Bé. werden bei 5 bis 10° 12,5 l 20 prozentige Nitriersäure eingetragen. Man rührt nun noch 1 bis 2 Stunden um und gießt alsdann in 750 l Eiswasser, wobei sich das Nitrierungsprodukt in orangegelben Flocken abscheidet. Es ist ein Gemisch der Urethane des 2-Nitro-1-aminoanthrachinons und des 4-Nitro-1-aminoanthrachinons. Bei der Kristalli-

sation aus Eisessig scheidet sich das 4-Nitro-1-aminoanthrachinonurethan zuerst aus. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser erhält man das 2-Nitro-1-aminoanthrachinonurethan.

Beispiel 4.

5 kg des Diurethans aus 1·5-Diaminoanthrachinon werden in 50 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und bei etwa 10° mit 10 l 20prozentiger Nitriersäure nitriert. Man gießt nun auf Eiswasser, wobei sich das Gemisch der Ortho- und Para-Nitrourethane abscheidet. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet und kristallisiert fraktioniert aus Nitrobenzol um, wobei sich zuerst das schwerer lösliche Para-Nitroprodukt ausscheidet.

Die Eigenschaften einiger Vertreter der Nitrourethane sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	L ö s u n g i n		
	konzentrierter Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure beim Erwärmen	alkoholischer Natronlauge
1-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan	gelb	orange	orange
1-Amino-2-nitroanthrachinonurethan	gelblich	rotviolett	rotbraun
3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan	gelb	orange	orange
1·5-Diamino-2·6-dinitroanthrachinonurethan	gelblich, beim Erwärmen rot	violettrot	violettbraun.

Zur Verseifung der Nitrourethane werden sie z. B. mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Durch Eingießen der Lösung in Eiswasser erhält man die Nitroaminoanthrachinone, und zwar die aus β -Aminoanthrachinon erhältlichen Produkte in gelben, die aus α -Aminoanthrachinon erhältlichen Produkte in orangeroten, die aus 1·5-Diaminoanthrachinon erhältlichen Produkte in roten Flocken.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Pyridin usw. kann man die einzelnen Nitro-

aminoanthrachinone in reiner Form isolieren. Das so gewonnene 2-Amino-3-nitroanthrachinon wird durch Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff in β -Nitroanthrachinon übergeführt. Auf die gleiche Weise entsteht aus 1-Nitro-2-aminoanthrachinon das α -Mononitroanthrachinon, wodurch die Konstitution in beiden Fällen bewiesen ist. Die Reduktionsprodukte des nach Beispiel 2 erhaltenen 1-Nitro-2-aminoanthrachinons und des nach Beispiel 3 erhaltenen 1-Amino-2-nitroanthrachinons sind identisch.

Die Eigenschaften der neuen Produkte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	L ö s u n g i n			
	Pyridin	konzentrierter Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure beim Erwärmen	heißem alkoholischen Alkali
1-Nitro-2-aminoanthrachinon	leicht löslich, gelb	gelb	braun	braun
3-Nitro-2-aminoanthrachinon	schwer löslich, gelb	orange	orange	kirschrot
2-Nitro-1-aminoanthrachinon	leicht löslich, orange	gelb	violettrot	rot
2·6-Dinitro-1·5-diaminoanthrachinon	ziemlich schwer löslich, rot	rot	violett	rotbraun.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen, darin bestehend,

daß man die Urethane der Aminoanthrachinone nitriert.

Fr. P. 355326 vom 17. Juni 1905.

No. 171588. (F. 19183.) KL. 12o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroaminoanthrachinone.

Vom 16. August 1904.

Ausgelegt den 25. Januar 1906. — Erteilt den 17. April 1906.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, in Monoaminoanthrachinone mehr als eine Nitrogruppe und in Diaminoanthrachinone mehr als zwei Nitrogruppen einzuführen. Behandelt man z. B. Acetylaminoanthrachinone mit einem Überschuß von Salpetersäure, so erhält man nur Mononitroacetylaminoanthrachinone oder Dinitroacetyldiaminoanthrachinone.

Es wurde nun gefunden, daß man zu neuen Polynitroaminoanthrachinonen bzw. deren Urethanen gelangt, wenn man die im Patent 167410¹² verwendeten Urethane der Aminoanthrachinone mit einem Überschuß von Salpetersäure behandelt. Man erhält so aus den Urethanen der Monoaminoanthrachinone die Urethane homonuclearer Dinitroaminoanthrachinone, aus den Diaminoanthrachinonen die Urethane von Tetranitrodiaminoanthrachinonen. Die Konstitution dieser Di- bzw. Tetranitroaminoanthrachinone ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der Nitrierung intermediär ein Gemisch zweier isomerer Mononitroamino- bzw. Dinitrodiaminoanthrachinonurethane entsteht, welches im weiteren Verlauf der Reaktion ein einheitliches Di- bzw. Tetranitroaminoanthra-

chinoxurethan liefert. Durch Verseifen gehen diese Urethane in die entsprechenden Polynitroaminoanthrachinone über, die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe von hoher technischer Bedeutung sind. Durch Reduktion gehen diese Nitroaminoanthrachinone in die bisher unbekanntes homonuclearen Triaminoanthrachinone bzw. in Hexaaminoanthrachinone über.

Beispiel 1.

10 kg des Urethans aus α -Aminoanthrachinon werden in 30 kg Eisessig und 90 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit 6 1/2 kg Salpetersäure von 48° Bé. bei 45° nitriert. Nach etwa 1 1/2 Stunden ist die Reaktion beendet; man gießt in 1000 l Eiswasser, filtriert und wäscht aus. Man erhält so das Urethan des 1-Amino-2·4-dinitroanthrachinons, welches aus Eisessig in gelben Prismen kristallisiert.

Beispiel 2.

10 kg des Urethans aus β -Aminoanthrachinon werden in 50 kg 95 prozentiger Salpeter-

säure gelöst und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 40° erwärmt, bis eine Probe des beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidenden Nitrokörpers sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr orangefarben wie das Gemisch der Mononitrourethane, sondern nahezu farblos auflöst. Durch Verdünnen mit Eiswasser wird nun das Produkt ausgefällt und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

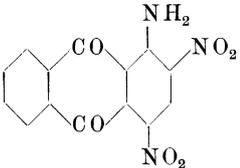
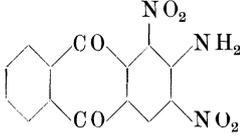
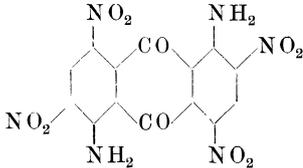
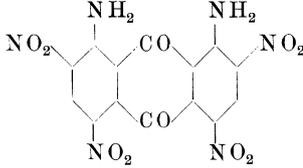
Beispiel 3.

10 kg des Urethans aus 1.5-Diaminoanthrachinon werden in 25 kg Eisessig und 100 kg Monohydrat gelöst und unter denselben Bedingungen, wie in Beispiel 1 angegeben, mit 10 kg Salpetersäure von 48° Bé, nitriert.

Beim Eingießen in Wasser erhält man das Urethan des 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-diaminoanthrachinons, welches durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in orangefarbenen Blättchen rein erhalten werden kann.

Die Verseifung der Nitrourethane geschieht z. B. folgendermaßen: Man löst 10 kg des Urethans des 2.4-Dinitro-1-aminoanthrachinons (Beispiel 1) in 100 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und erhitzt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf 80° . Nach dem Eingießen in Eiswasser scheidet sich das 2.4-Dinitro-1-aminoanthrachinon in roten Flocken ab.

Die Eigenschaften der neuen Polynitroaminoanthrachinone sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Pyridin	Lösung in		Oleum 40 pCt
		konzentrierter Schwefelsäure	Schwefelsäure + Borsäure erwärmt	
2.4-Dinitro-1-aminoanthrachinon 	orange	schwach gefärbt	rotviolett	braunrot
1.3-Dinitro-2-aminoanthrachinon 	gelb	orangerot	orangegeb	orange
2.4.6.8-Tetranitro-1.5-diaminoanthrachinon 	karmoisinrot	karmoisinrot	violettrot	olivgrün
2.4.5.7-Tetranitro-1.8-diaminoanthrachinon 	blaurot	ponceaurot	bordeauxrot	gelbbraun

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Urethanen der Polynitroanthrachinone, darin bestehend, daß man die Urethane der Aminoanthrachinone mit Nitrierungsmitteln im Überschuß behandelt.

Fr. P. 355326 vom 5. Dezember 1905. (Enthält auch die Darstellung von Triamino- resp. Hexaminoanthrachinonen).

No. 163447. (F. 19198.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Hydrazinderivaten der Anthrachinonreihe.

Vom 18. August 1904.

Ausgelegt den 15. Mai 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Bekanntlich werden die Hydrazine der Benzol- und Naphthaliureihe am leichtesten erhalten, indem man die betreffenden Diazoverbindungen mit salzsaurem Zinnchlorür reduziert. Diese Reaktion vollzieht sich besonders glatt bei schwer löslichen Verbindungen (Berichte 17, 572). Man konnte daher erwarten, daß diese Methode auch zur Darstellung der Hydrazine der Anthrachinonreihe sehr geeignet sei, da die Anthrachinonderivate noch wesentlich schwerer löslich sind als die Naphthalinderivate.

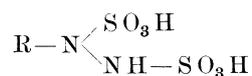
Wider Erwarten hat nun der Versuch gezeigt, daß durch Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür auf Diazoanthrachinone (z. B. α -Diazoanthrachinon, 1·5-Tetrazoanthrachinon usw.) eine glatte Bildung von Hydrazinen nicht erfolgt, sondern unter stürmischer Stickstoffentwicklung die Reaktion in anderem Sinne verläuft. Dagegen hat sich gezeigt, daß die Diazosulfonsäuren der Anthrachinonreihe, welche die Sulfogruppe am Stickstoff enthalten ($R-N-N-SO_3H$), durch Reduktionsmittel glatt in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren übergeführt werden können.

Die Diazosulfonsäuren werden leicht erhalten, indem man auf die Diazoverbindungen der Anthrachinonreihe Alkalisulfite oder Alkalibisulfite einwirken läßt. Eine Isolierung derselben ist für ihre Überführung in Hydrazinsulfosäuren nicht notwendig.

Die Diazoverbindungen selbst können allgemein in festem Zustande gewonnen werden, indem man die Amidoverbindungen der Anthrachinonreihe in konzentrierter Schwefelsäure löst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nun die erhaltene Lösung unter Eiskühlung langsam mit Wasser verdünnt. Es tritt dann ein Punkt ein, bei welchem sich das Sulfat der Diazo- bzw. Tetrazoverbindung schön kristallisiert abscheidet. Zum Teil lösen sich die so erhaltenen Sulfate unzersetzt in

Wasser (wie z. B. die Sulfate des α -Diazoanthrachinons, des 1·5-Tetrazoanthrachinons), zum Teil werden sie durch Wasser dissoziiert (wie z. B. die Sulfate des 1-Oxy-4-diazoanthrachinons, des 1·5-Dioxy-4·8-tetrazoanthrachinons) unter Abscheidung der unlöslichen Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen.

Die Reduktion der Diazosulfosäuren zu den Hydrazinsulfosäuren kann durch die verschiedensten Reduktionsmittel bewerkstelligt werden; z. B. durch Zinnchlorür, Zinkstaub, Hydrosulfit usw. Auch kann man mittelst schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen reduzieren. In diesem Falle kann die Darstellung der Diazosulfosäure und deren Überführung in die Hydrazinsulfosäure in einer einzigen Operation ausgeführt werden. Hier tritt in einzelnen Fällen noch eine zweite Sulfogruppe in den Hydraziurest ein, so daß man Körper vom Typus

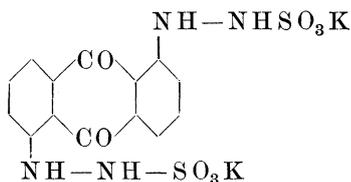


(Hydrazin a·b-disulfosäuren) erhält. Die so erhältlichen Hydrazinsulfosäuren sind, im Gegensatz zu den bisher bekannten Hydrazinsulfosäuren, kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade in gelbroten bis blauen Nuancen anfärben. Diese Hydrazinsulfosäuren sind auch Ausgangsprodukte zur Herstellung anderer Verbindungen und Farbstoffe. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die Sulfogruppen abgespalten unter Bildung der bisher unbekanntenen Hydrazine der Anthrachinonreihe. Durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen bilden sich, indem gleichzeitig die Sulfogruppen abgespalten werden, schön kristallisierte, intensiv gefärbte Hydrazone.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

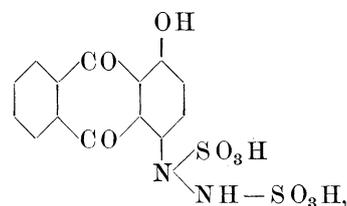
Eine 10 kg 1·5-Diamidoanthrachinon entsprechende Menge 1·5-Tetrazoanthrachinon-sulfat wird in 500 kg 40prozentiges Natriumbisulfid eingerührt. Es entsteht hierbei ein orange gefärbter Brei. Man erwärmt nun allmählich auf 70 bis 90°, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Bei weiterem Erwärmen scheidet sich dann das Natronsalz des 1·5-Disulfohydrazinanthrachinons schön kristallisiert aus. Dasselbe wird abfiltriert, in warmem Wasser gelöst und mit Chlorkaliumlösung versetzt, wobei das Kaliumsalz



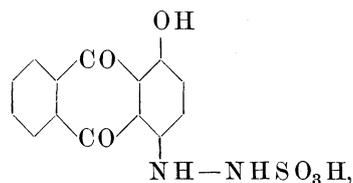
sich in schönen bronzeglänzenden Kristallen ausscheidet. Ihre Lösung in Wasser ist lebhaft gelbrot gefärbt und wird durch Zusatz von wenig Natronlauge nicht verändert; durch überschüssige starke Natronlauge hingegen erhält man eine rein blaue Lösung. Beim Erwärmen der mit Natronlauge versetzten Lösung findet unter Stickstoffentwicklung Zersetzung statt. Schüttelt man die mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte Lösung mit Luft, oder setzt man etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so wird die Lösung entfärbt, und es scheiden sich schöne Nadeln des Kaliumsalzes der durch Oxydation entstandenen Tetrazodisulfosäure ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Dihydrazindisulfosäure mit schmutzig rotbrauner Farbe, welche auf Zusatz von Borsäure allmählich intensiv rein blau wird und nun ein sehr scharfes charakteristisches Spektrum zeigt. Ungebeizte Wolle wird in lebhaften scharlachroten Nuancen angefärbt.

Beispiel 2.

10 kg einer 20prozentigen Paste von p-Diazoxyanthrachinon (aus 1·4-Amidooxyanthrachinon) werden in 50 kg einer 40prozentigen Natriumbisulfidlösung eingetragen und unter Umrühren auf 50 bis 60° erwärmt, bis eine intensiv blaurote Lösung entstanden ist. Man läßt erkalten, wobei sich eine Kristallmasse abscheidet. Dieselbe wird abgesaugt, in kaltem Wasser gelöst und mit Chlorkaliumlösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich prachtvolle glänzende Blätter des Kaliumsalzes einer Hydrazinsulfosäure



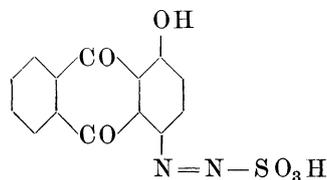
1-Oxyanthrachinon-4-hydrazin-a·b-disulfosäure, ab. Aus der Mutterlauge dieser Kristalle läßt sich dann noch eine Hydrazinmonosulfosäure



1-Oxyanthrachinon-4-hydrazin-b-sulfosäure, gewinnen.

Das Kaliumsalz der oben formulierten Disulfosäure löst sich in Wasser mit blauroter Farbe; durch Natronlauge, auch durch überschüssige, wird die Farbe violett. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaurot, wird durch Zusatz von Borsäure wenig blauer und zeigt dann ein schönes, charakteristisches Spektrum. Ungebeizte Wolle wird in schönen blauroten Tönen angefärbt.

Die oben genannte Monosulfosäure unterscheidet sich von der Disulfosäure (aus der sie schon durch bloßes Erwärmen mit reinem Wasser entsteht) durch die etwas schwerere Löslichkeit des Kaliumsalzes. Ferner ist die Lösung in Wasser etwas blauer als die der Disulfosäure; durch Natronlauge wird sie intensiv grünblau. An der Luft verschwindet diese Färbung rasch, indem sich durch Oxydation die entsprechende Diazosulfosäure

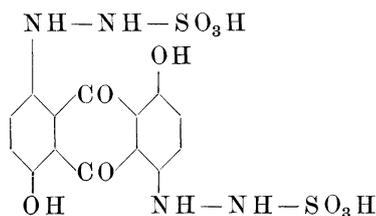


bildet, deren Alkalisalz sich kristallinisch abscheidet. Unter gleichen Umständen wird die alkalische Lösung der Disulfosäure nicht verändert.

Beispiel 3.

10 kg einer 50prozentigen Paste von 1·5-Dioxy-4·8-tetrazoanthrachinon (aus p-Diamidoanthrarufin) werden mit 100 l Wasser angeschlemmt und in eine kalte Mischung von 400 l Wasser und 100 l einer 40prozentigen

Natriumbisulfidlösung eingetragen. Man rührt bei einer Temperatur von 10 bis 15° so lange um, bis die Tetrazoverbindung ganz oder beinahe in Lösung gegangen ist. Man filtriert von etwa unveränderter Tetrazoverbindung ab und versetzt die gelbbraune Lösung der Tetrazodisulfosäure mit so viel einer stark salzsauren Zinnchlorürlösung, bis die Lösung rein blau geworden ist. Man versetzt mit Chlorkaliumlösung, worauf sich das Kaliumsalz der 1·5-Dioxyanthrachinon-4·8-dihydrazin-b-disulfosäure

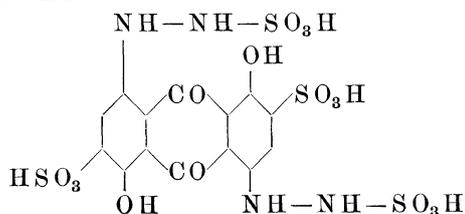


kristallisiert abscheidet. Durch Umkristallisieren läßt es sich leicht ganz rein darstellen. Die Substanz löst sich blau in Wasser, durch überschüssige Natronlauge wird die Lösung erst blaugrün und bei Zutritt der Luft bald mißfarbig. Beim Erwärmen mit Alkalien wird die Verbindung glatt in freien Stickstoff, Alkalisulfid und Anthrarufin zersetzt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünblau und zeigt ein äußerst charakteristisches Spektrum. Beim Stehen wird diese Lösung mißfarbig, und das ursprüngliche Spektrum verschwindet. Setzt man jetzt Borsäure hinzu, so wird die Lösung blau mit roter Fluoreszenz und zeigt nun ein schönes, vom ursprünglichen verschiedenes Spektrum.

Ungebeizte Wolle wird in blauer Nuance angefärbt.

Beispiel 4.

2 kg der abgepreßten, aus Diamidoanthrarufindisulfosäure erhaltenen Tetrazoverbindung werden in 50 l Wasser gelöst. Diese Lösung gießt man nun unter gutem Rühren in eine Mischung von 20 l Natriumbisulfidlösung (40 prozentig) und 50 l Wasser. Zu der so erhaltenen rötlich braunen, klaren (eventuell filtrierten) Lösung gibt man salzsaure Zinnchlorürlösung, bis die Farbe reinblau geworden ist. Dann versetzt man mit Chlorkaliumlösung, worauf sich bald das Kaliumsalz folgender Hydrazinsulfosäure



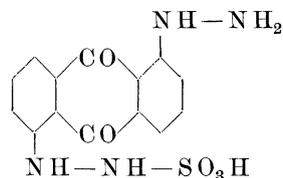
abscheidet. Durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Alkohol erhält man die Substanz rein in Gestalt dunkelblauer Nadeln. Dieselben lösen sich in Wasser mit rein blauer Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge in grün umschlägt und an der Luft erst mißfarbig und dann rot wird. Erhitzt man die mit Natronlauge versetzte Lösung, so färbt sie sich rasch rot, und man erhält unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Natriumsulfid glatt Anthrarufindisulfosäure, deren neutrales Natronsalz sich bei geeigneter Konzentration kristallisiert abscheidet. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, wird auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt dann ein starkes Spektrum im äußersten Rot. Ungebeizte Wolle wird in rein blauen Nuancen angefärbt.

In analoger Weise werden die sich von den übrigen Amidoanthrachinonderivaten ableitenden Hydrazinsulfosäuren erhalten.

Wie schon erwähnt, lassen sich in den beschriebenen Hydrazinsulfosäuren die Sulfogruppen leicht abspalten unter Bildung der Hydrazine selbst. Bei den Verbindungen, welche zwei Sulfogruppen enthalten, erfolgt die Abspaltung derselben sukzessive.

Beispiel 5.

2 kg des Kaliumsalzes der Anthrachinon-1·5-dihydrazindisulfosäure (Beispiel 1) werden in 200 l Wasser gelöst, 20 l rauchende Salzsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich ein reichlicher Niederschlag gebildet hat, und die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Man filtriert dann ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, suspendiert dann in heißem Wasser und versetzt mit Natriumacetatlösung. Hierbei geht die durch Abspaltung einer Sulfogruppe gebildete Monosulfosäure



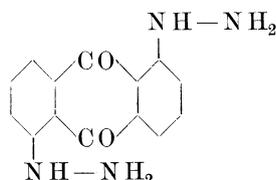
in Lösung, aus welcher sie durch Essigsäure kristallinisch ausgefällt wird. Ungelöst bleiben geringe Mengen des durch Abspaltung der zweiten Sulfogruppe entstandenen 1·5-Dihydrazinanthrachinons (s. Beispiel 6). Die so erhaltene Monosulfosäure ist in Wasser schwer löslich, in schwach alkalisch reagierenden Substanzen mit roter Farbe löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun, wird durch Borsäure prächtig blau und zeigt dann das gleiche Spektrum wie die Disulfo-

säure (Beispiel 1). Wolle wird in etwas trüberen Nuancen angefärbt als wie mit der Disulfosäure.

Zur Abspaltung beider Sulfogruppen kann man wie folgt verfahren.

Beispiel 6.

2 kg anthrachinon-1·5-dihydrazindisulfosaures Kalium werden mit 100 l Wasser, 50 l Eisessig und 50 l rauchender Salzsäure am Rückflußkühler so lange gekocht, bis der entstandene erst rot gefärbte Niederschlag (Monosulfosäure) eine gelbe Farbe und kristallinische Beschaffenheit angenommen hat. Derselbe, abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gewaschen, stellt das salzsaure Salz des 1·5-Dihydrazinanthrachinons



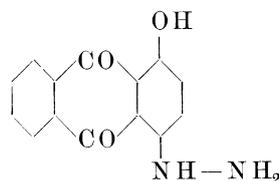
dar. Dieses ist in schwach angesäuertem Wasser mit orangegelber Farbe löslich; durch eine geringe Menge Salzsäure wird das Chlorhydrat wieder kristallinisch ausgefällt. Durch viel Wasser wird das salzsaure Salz dissoziiert unter Abscheidung der freien Hydrazinverbindung. Bequemer noch erfolgt diese Zerlegung durch Natriumacetat. Das 1·5-Dihydrazinanthrachinon kristallisiert in rotbraunen Nadeln und ist in Pyridin mit blauer Farbe ziemlich schwer löslich. Gegen konzentrierte Schwefelsäure und Borsäure verhält es sich genau wie seine Mono- und Disulfosäure.

Ganz analog der Anthrachinon-1·5-dihydrazindisulfosäure verhält sich deren nach Beispiel 3 erhaltenes p-Dioxyderivat. Auch hier lassen sich in analoger Weise die Sulfogruppen sukzessive abspalten. Die Monosulfo-

säure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in alkalisch reagierenden Substanzen mit blauer Farbe und färbt ungebeizte Wolle blau.

Beispiel 7.

2 kg 1-Oxyanthrachinon-4-hydrazin-a·b-disulfosaures Kalium (Beispiel 2) werden in 75 l Eisessig, 50 l Wasser und 25 l rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung erhitzt. Bei 70 bis 80° scheiden sich daraus prachtvolle kupferglänzende Kristalle des Chlorhydrats des 1-Oxy-4-hydrazinanthrachinons



ab. Durch Behandeln mit viel Wasser oder schwach alkalischen Substanzen wird dieses Chlorhydrat zerlegt. Die freie Hydrazinverbindung ist in Pyridin mit intensiv violetter Farbe löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot und zeigt auf Zusatz von Borsäure ein schönes Spektrum.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Hydrazinsulfosäuren der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man die aus Amidoanthrachinonen und Amidoanthrachinonderivaten erhältlichen Diazo- bzw. Tetrazosulfonsäuren mit Reduktionsmitteln behandelt.
2. Überführung der nach Anspruch 1 erhältlichen Hydrazinsulfosäuren in Hydrazine, darin bestehend, daß man erstere mit Sulfogruppen abspaltenden Mitteln behandelt.

No. 171293. (F. 19245.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

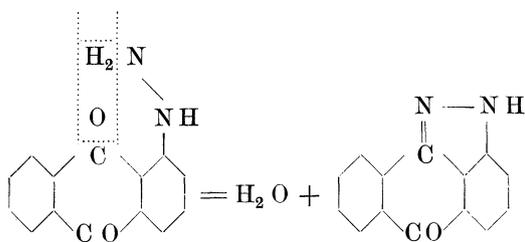
Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten.

Vom 31. August 1904.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

Behandelt man die nach Patent 163447, Kl. 22 b, erhältlichen Hydrazine der Anthrachinonreihe mit wasserentziehenden Mitteln, so findet unter Wasseraustritt eine intramolekulare Ringschließung statt unter Bildung

neuer Verbindungen, die offenbar als Derivate des Pyrazols aufzufassen sind. Ihre Bildungsweise kann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



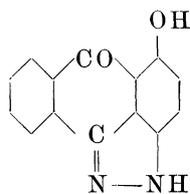
Die Entstehung dieser Pyrazole geht außerordentlich leicht vor sich. In vielen Fällen genügt ein Kochen der wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazins, oder ein Erhitzen des Hydrazins für sich auf höhere Temperatur, oder Kochen mit Eisessig, oder Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von salzsaurem Anilin, oder des salzsauren Hydrazins mit Anilin usw. Falls zwei Hydrazinreste in 1·5- oder 1·4-Stellung vorhanden sind, findet eine zweifache Ringschließung statt, und zwar erfolgt diese sukzessive.

Statt von den Hydrazinen kann man auch von ihren Sulfosäuren ausgehen. Diese werden so lange erhitzt oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festzustellen ist. Dabei werden die Sulfogruppen im Laufe des Prozesses abgespalten.

Die so erhaltenen Pyrazole sind sehr beständige Körper von schwach basischem Charakter. Sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen oder von therapeutischen Mitteln dienen.

Beispiel 1.

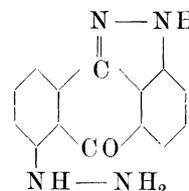
4 kg salzsaures 1-Oxy-4-hydrazinanthrachinon werden mit 4 kg salzsaurem Anilin und 120 kg Anilin auf 170 bis 180° erhitzt, bis die anfänglich blaurote Lösung bräunlich-gelb geworden ist. Beim Abkühlen scheidet sich eine lockere Anilinverbindung des gebildeten Pyrazols



in langen gelben quadratischen Säulen ab, welche beim Waschen mit Alkohol, Benzol, Ligroin unter Anilinverlust matt werden. Der Körper löst sich gelb in konzentrierter Schwefelsäure mit außerordentlicher starker grüner Fluoreszenz. In Natronlauge ist er ebenfalls gelb mit starker grüner Fluoreszenz löslich.

Beispiel 2.

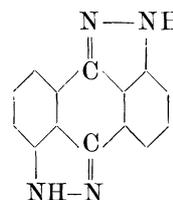
Salzsaures 1·5-Dihydrazinanthrachinon wird in so viel Wasser, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, suspendiert, daß beim Erhitzen vollständige Lösung erfolgt. Diese Lösung kocht man am Rückflußkühler. Bald scheiden sich graphitglänzende Kristalle des durch einseitige Ringschließung gebildeten Pyrazols



ab. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach braunvioletter Farbe und intensiver ultramarinblauer Fluoreszenz

Beispiel 3.

Erhitzt man 1·5-Disulfodihydrazinanthrachinon (Beispiel 1 der Patentschrift 163447) mit verdünnter 3- bis 5-prozentiger Salzsäure unter Druck 1 bis 2 Stunden auf 140°, so erhält man das durch doppelte Ringschließung entstandene Pyrazol



Beim Erkalten scheidet sich sein salzsaures Salz kristallinisch ab. In heißer verdünnter Salzsäure ist das Salz ziemlich löslich. Durch Natronlauge wird die freie Base als hellrothfarbiger amorpher Niederschlag ausgefällt, der sich beim Stehen in schöne, charakteristisch geformte Kristalle umwandelt. In heißer verdünnter Natronlauge ist die Verbindung etwas mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fast farblos und zeigt eine intensive blaue Fluoreszenz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, welche den Charakter von Pyrazolabkömmlingen zeigen, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 163447 erhältlichen Hydrazinderivate der Einwirkung von Wärme bzw. von wasserentziehenden oder kondensierend wirkenden Mitteln so lange aussetzt, bis keine Hydrazinreaktion mehr festgestellt werden kann.

No. 172930. (B. 37943.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons.

Vom 23. August 1904.

Ausgelegt den 1. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Es ist bekannt, daß hydroxylierte aromatische Verbindungen (Phenol, Resorcin usw.) sich mit Aldehyden unter Bildung von hydroxylierten Di- und Triphenylmethanderivaten kondensieren.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte des Anthrachinons (Anthranole, Oxanthranole) sowie der Homologen und der Sulfosäuren dieser Körper mit den Aldehyden der aromatischen Reihe sowohl wie mit denen der aliphatischen Reihe in anderer Weise reagieren, indem hierbei eigenartige, bisher nicht bekannte Derivate entstehen, welche keine Oxy-, di- bzw. -triphenylmethanderivate sind. Es ergibt sich dies u. a. daraus, daß sie in Alkalien unlöslich sind.

Beispiel 1.

10 kg Anthranol werden in 300 kg Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und mit 15 kg Benzaldehyd versetzt; schon nach kurzer Zeit und bei einer Temperatur von 30 bis 35° färbt sich die Mischung intensiv rot. Nach etwa 24 stündigem Stehen bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand mittelst Wasserdampf von unverändertem Benzaldehyd befreit. Es bleibt ein öliger Rückstand, der nach kurzer Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Es werden auf diese Weise hellgelbe Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 114° C erhalten. Der Körper verhält sich indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit fuchsinroter Farbe.

An Stelle des Anthranols kann mit demselben Erfolg Oxanthranol verwendet werden.

Beispiel 2.

10 kg Anthranol werden in 300 kg Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und

versetzt mit 10 kg Paraldehyd; die Mischung färbt sich nach kurzer Zeit rotbraun. Nach 24 stündigem Stehen bei einer Temperatur von 30 bis 45° C wird die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Kondensationsprodukt in Form brauner Flocken ausscheidet. Es wird abfiltriert, gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Das rohe Produkt bildet ein gelbliches Pulver; gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun und fluoresziert.

In analoger Weise lassen sich andere Aldehyde sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Reihen bzw. deren Substitutionsprodukte mit Anthranol und Oxanthranolen des Anthrachinons oder seiner Derivate, insbesondere der Homologen oder Sulfosäuren des Anthrachinons, kondensieren.

Die im vorhergehenden beschriebenen Kondensationsprodukte sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des Anthrachinons, darin bestehend, daß man die sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte des Anthrachinons und seiner Derivate mit Aldehyden der aromatischen oder aliphatischen Reihe in schwefelsaurer Lösung kondensiert.

A. P. 795751 vom 22. April 1905, O. Bally (B. A. S. F.). Fr. P. 355929 vom 5. Juli 1905. E. P. 1817 vom 30. Januar 1905.

Über obige Reaktion, die vermutlich zu mes-Alkyliden- (Benzyliden- usw.)anthronen führt vergl. A. Haller und R. Padova Compt. rend. 141, 857, R. Padova ibid. 143, 121.

No. 174984. (B. 39772.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe.

Vom 18. April 1905.

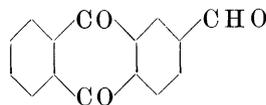
Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es ist bekannt, daß Benzalchlorid durch Behandeln mit alkoholischem Kali, beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur oder beim Kochen mit Pottaschelösung in Benzaldehyd übergeführt wird. Behandelt man ω -Dichlormethylantrachinon in einer der oben angeführten Weisen, so ist es nicht möglich, zu den bisher noch nicht bekannten Aldehyden der Anthrachinonreihe zu gelangen. Desto überraschender ist es, daß man, wie gefunden wurde, leicht die Aldehyde der Anthrachinonreihe darstellen kann, wenn man in der Seitenkette halogenisiertes Methylantrachinon oder dessen Derivate mit konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Borsäure behandelt.

Die so erhaltenen Aldehyde sollen als Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen dienen.

Beispiel 1.

10 Gewichtsteile ω -Dichlor- β -methylantrachinon (Schmelzpunkt 200° , hergestellt durch Einwirkung von Chlor auf β -Methylantrachinon) und 100 Gewichtsteile Schwefelsäure von 66° Bé. werden 5 bis 6 Stunden bzw. so lange auf etwa 130° C erhitzt, bis in einer mit Wasser verdünnten und neutral gewaschenen Probe der Schmelze kein Halogen mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird alsdann in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Der so erhaltene β -Anthrachinonaldehyd von der Formel

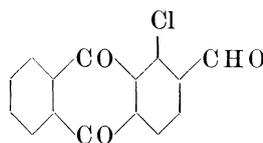


kann zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden. Durch oxydierende Mittel wird er glatt in Anthrachinon-2-carbonsäure übergeführt. In analoger Weise läßt sich das

ω -Dibrommethylantrachinon in den β -Anthrachinonaldehyd überführen.

Beispiel 2.

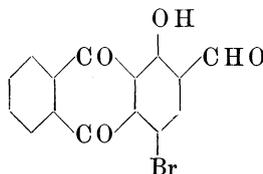
10 Gewichtsteile des ω -Dibromderivates von 1-Chlor-2-methylantrachinon und 100 Gewichtsteile Schwefelsäure von 66° Bé. werden, zweckmäßig unter Zusatz von 10 Gewichtsteilen entwässerter Borsäure, 6 bis 7 Stunden auf 130° C erhitzt. Die Isolierung des 1-Chlor-2-anthrachinonaldehyds, dem die Formel



zukommt, geschieht wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

10 Gewichtsteile des ω -Dibromderivats aus 4-Brom-1-oxy-2-methylantrachinon, 100 Gewichtsteile Schwefelsäure 66° Bé., 10 Gewichtsteile entwässerte Borsäure werden 5 bis 7 Stunden auf 130° C erhitzt. Aus der Schmelze wird wie oben der Aldehyd isoliert, dem die Formel



zukommt.

Die folgende Tabelle enthält die Reaktionen einiger der wichtigsten nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Produkte.

	Anthrachinon- aldehyd	1-Chlor- 2-anthrachinon- aldehyd	1-Brom- 2-anthrachinon- aldehyd	1-Oxy-4-brom- 2-anthrachinon- aldehyd
Lösung in Schwefelsäure 66° Bé. kalt	gelb	gelb	gelb	gelbrot
Desgl. auf Zusatz von Borsäure	die Farbe wird nicht verändert			
Desgl. beim Erhitzen	die Farbe wird nicht verändert			
Lösung in Anilin	rotgelb	rotgelb	rotgelb	rotgelb
Lösung in Alkohol, Eisessig	sehr leicht löslich heiß			etwas schwerer löslich
Lösung in Natronlauge	unlöslich	unlöslich	unlöslich	violettrot

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man in der Seitenkette dihalogenisiertes β -Methylanthrachinon oder dessen Derivate mit

konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure behandelt.

A. P. 828741 vom 16. Februar 1906, M. H. Isler
(B. A. S. F.). E. P. 16632 vom 16. August 1905.

PATENTANMELDUNG F. 19754. Kl. 12 p.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Anthrachinonreihe.

Vom 30. Januar 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Anthrachinonreihe durch Kondensation nicht hydroxylierter Aminoanthrachinone mit Glycerin in Gegenwart eines geeigneten Oxydationsmittels, wie z. B. Nitrobenzolsulfosäure, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Schwefelsäure von etwa 60° Bé. anwendet.

von etwa 60° Bé. benutzt. Die Methode ist ganz allgemein anwendbar und gestattet insbesondere bei Anwendung von nicht hydroxylierten Aminoanthrachinonen eine Reihe wertvoller vollkommen neuer Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen zu gewinnen.

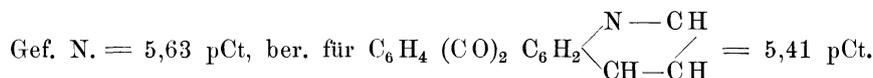
Chinolinderivate von nicht hydroxylierten Aminoanthrachinonen sind wohl schon in der Patentschrift 26196 der Kl. 22 erwähnt. Es ist aber dort nur angegeben, daß es alkohol-lösliche gelbe Farbstoffe sind, die sich leicht in Sulfosäuren überführen lassen, zudem wird für ihre Darstellung die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure, vorgeschrieben. Diese führt nun bei β -Aminoanthrachinonen nicht zum Ziele, andererseits sind die neuen Derivate der β -Aminoanthrachinone farblose, auch gegen rauchende Schwefelsäure äußerst widerstandsfähige Verbindungen.

Nach Bally (Ber. 38, 194 [1905]) erhält man keine Spur von dem zuerst von Graebe beschriebenen Anthrachinonchinolin (Ann. 241, 349), wenn man Glycerin auf β -Aminoanthrachinon in Gegenwart wasserentziehender Mittel einwirken läßt. Im Gegensatz hierzu wurde gefunden, daß dieser Körper glatt entsteht, sobald man als Kondensationsmittel an Stelle der üblichen Schwefelsäure von 66° Bé. eine solche

1. Anthrachinon-2-chinolin. Zu einer Lösung von 100 Teilen 2-Aminoanthrachinon

in 700 Teile Schwefelsäure von 60° Bé. läßt man in der Kälte nacheinander 87 Teile Glycerin (spez. Gew. 1,25) und eine aus 35 Teilen Nitrobenzol und 126 Teile rauchender Schwefelsäure von 20 pCt Anhydridgehalt gewonnene Lösung von Nitrobenzolsulfosäure in Schwefelsäure zufließen, dann erhitzt man die Mischung unter Umrühren zunächst 1 Stunde auf 140

bis 150° und schließlich kurze Zeit auf 170°. Nach beendeter Operation wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen, das abgeschiedene schwefelsaure Salz abfiltriert und aus verdünnter heißer Salzsäure umkristallisiert. Die Eigenschaften der Base entsprechen den von Graebe angegebenen. Sie kristallisiert aus Benzol in gelben Nadeln



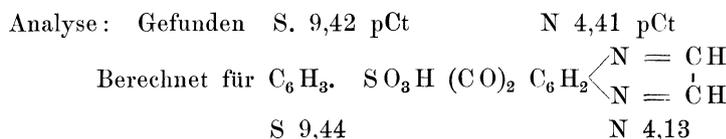
Die Sulfosäure ist ein gelber Wollfarbstoff.

In derselben Weise wird das isomere Anthrachinon-1-chinolin dargestellt; nur muß hier, da das Sulfat leicht löslich ist, die Base aus der mit Wasser verdünnten Schmelze durch Zusatz von Alkali abgeschieden werden. Sie kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln, aus Benzol oder Xylol in schwach bräunlich gefärbten Warzen, die bei 169° schmelzen. In verdünnten Mineralsäuren ist sie leicht löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt.

Lösung von Nitrobenzolsulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure wird langsam unter Umrühren auf 145° erhitzt. Die Reaktion findet dann unter Wärmeentwicklung statt und wird so geregelt, daß die Temperatur 175° nicht übersteigt.

Nach etwa 1/2 Stunde ist die Operation beendet. Die Schmelze wird in Eiswasser gegossen, das abgeschiedene Produkt abfiltriert und gewaschen. Zur Reinigung kann es in Soda gelöst und durch Säuren wieder gefällt werden. Der Niederschlag ist zuerst flockig, verwandelt sich aber bald in schwach grünlich gelb gefärbte Kristalle, die in Wasser schwer löslich sind. Die so erhaltene Sulfosäure löst sich in Soda mit gelber Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt.

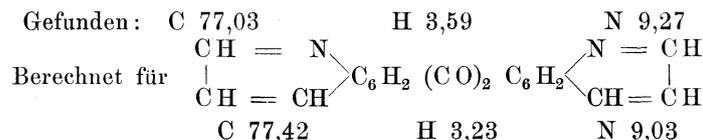
2. Anthrachinon-1-chinolin-6-sulfosäure. Eine Mischung von 85 Teilen Natronsalz der 1-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure, 60 Teilen Glycerin (spez. Gew. = 1,25), 460 Teile Schwefelsäure von 60° Bé. und der mittelst 24 Teilen Nitrobenzol und 80 Teile rauchender Schwefelsäure von 20 pCt Anhydridgehalt dargestellten



3. Anthrachinon-1·5-dichinolin. 51 Teile 1·5-Diaminoanthrachinon, 275 Teile Schwefelsäure von 60° Bé., 64 Teile Glycerin und eine aus 34 Teilen Nitrobenzol wie oben angegeben dargestellte schwefelsaure Lösung von Nitrobenzolsulfosäure werden während etwa 1 Stunde derart erhitzt, daß die Temperatur der Schmelze 140° nicht übersteigt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, versetzt die Lösung mit Natronsalpeter und filtriert nach einiger Zeit das abgeschiedene Nitrat vom Anthrachinon-1·5-dichinolin ab. Es ist ein schwach gelbes,

aus der heißen gelb gefärbten wäßrigen Lösung in schönen Nadeln kristallisierendes Salz. Die durch Alkalien oder essigsäures Natron gefällte beinahe farblose Base ist ganz unlöslich in Wasser und nur sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und fluoresziert nicht. Auffallend ist die leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 342°.

Analyse der Base:



Analyse des Nitrats:

Gefunden N 12,7 pCt

Berechnet für $C_2O H_1 O N_2 O_2 + 2 H N O_3$ N 12,84 pCt

Wendet man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Glycerin und Nitrobenzol an, so gelingt es ein Produkt zu erhalten, das nur einen Chinolinring und noch eine Aminogruppe enthält.

No. 163647. (F. 18580.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Darstellung von Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren.

Zusatz zum Patente 103395 vom 11. August 1897.)*

Vom 25. Februar 1904.

Ausgelegt den 4. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes 103395 die dort verwendeten Ausgangsmaterialien: p-Dinitroanthrarufin und p-Dinitrochryszin durch das im Patent 102532 beschriebene Dibromdinitroanthrarufin, sowie durch das in analoger Weise erhältliche Dibromdinitrochryszin, so erhält man gleichfalls Diamidoanthrarufindisulfosäure bzw. Diamidochryszindisulfosäure.

Während demnach im Verfahren des Hauptpatentes Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt werden, findet beim vorliegenden Verfahren ein Ersatz von Bromatomen durch die Sulfogruppe statt, eine Reaktion, die in keiner Weise vorauszusehen war.

Hier — wie auch im Verfahren des Hauptpatentes — treten intermediäre, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliche, labile Zwischenprodukte auf, welche durch längere Einwirkung von Alkalisulfit oder durch kurzes Erwärmen mit Alkalien in den Farbstoff übergeführt werden.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

10 kg einer 20 prozentigen Paste von Dinitrodibromanthrarufin werden mit 50 kg Natriumbisulfitlösung von 40 pCt so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Nitrokörper ganz oder fast vollständig in Lösung gegangen ist.

Man verdünnt dann mit Wasser, filtriert von etwa unverändertem Dibromdinitroanthrarufin ab, macht mit Natronlauge alkalisch, erwärmt, bis die Lösung eine rein grünblaue Färbung angenommen hat, und salzt den Farbstoff aus. Man erhält so das Natronsalz der im Patente 96364 beschriebenen Diamidoanthrarufindisulfosäure.

In ganz analoger Weise wird aus Dibromdinitrochryszin die Diamidochryszindisulfosäure dargestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochryszindisulfosäure, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patentes 103395 die dort verwendeten Dinitrodioxyanthrachinone durch Dibromdinitroanthrarufin bzw. Dibromdinitrochryszin ersetzt.

Die Darstellung der wertvollen Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol) erfolgt am besten durch Reduktion der Dinitroanthrarufindisulfosäure, für welche das nach D. R. P. 170108 aus 1·5 Anthrachinondisulfosäure leicht erhältliche Anthrarufin das Ausgangsprodukt bildet.

*) Frühere Zusatz-Patente 152013 und 163647.

No. 158150. (B. 36394.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Anthrazenfarbstoffes.

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

In der Patentschrift 154337 ist ein Verfahren zur Darstellung von Anthrazenfarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß die aus Anthrachinon- β -monosulfosäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, Quecksilber oder Quecksilbersalzen und salpetriger Säure bei Gegenwart von Arsen- oder Phosphorsäure erhaltliche Polyoxyanthrachinonsulfosäure mit aromatischen Amidoverbindungen behandelt wird.

Es wurde nun gefunden, daß diese Polyoxyanthrachinonsulfosäure, welche eine Trioxysulfosäure (Purpurinsulfosäure) ist, mit Ammoniak reagiert unter Bildung einer neuen Amidodioxyanthrachinonsulfosäure.

Die Konzentration des Ammoniaks, sowie die Temperaturen bei der Kondensation können in weiten Grenzen schwanken.

Die auf diese Weise dargestellte Amidodioxyanthrachinonsulfosäure erzeugt auf ungebeizter und tonerdegebeizter Wolle ein fuchsinartiges bzw. blaustichiges Rot, auf chromgebeizter Wolle ein Braunviolett.

Hierdurch unterscheidet sich der Farbstoff wesentlich von dem durch die Patentschrift 97637 bekannten, auf Beizen blau bzw. grün färbenden Produkten, zu deren Darstellung Polyoxyanthrachinonsulfosäuren mit mindestens vier Hydroxylgruppen Verwendung finden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert.

Beispiel 1.

10 kg trioxyanthrachinonsulfosaures Natron (erhältlich nach Beispiel 4 der Patentschrift 153129) werden mit 120 l 25prozentigen Ammoniaks in einem Autoklaven bei 120° C mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der Schmelze in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Borsäure eine starke gelbliche Fluoreszenz zeigt.

Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen, zur Lösung kurz aufgeköcht und mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich bei dem Erkalten die Amidooxysulfosäure als

dunkelbraune Masse abscheidet. Es wird filtriert und mit Kochsalzlösung gewaschen; zur Reinigung kann aus Wasser umgelöst werden. Die getrocknete Säure ist braunviolett gefärbt, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht mit rotvioletter Farbe löslich, die auf Zusatz von Natronlauge violett, von Natriumcarbonat hellrot wird. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rotgelb, in Alkohol schwer, ebenso in kaltem Anilin, dagegen sehr leicht in heißem Anilin mit blutroter Farbe.

Je nachdem eine höhere oder niedrigere Temperatur angewendet wird, ist die Reaktion schneller oder langsamer beendet.

Beispiel 2.

10 kg trioxyanthrachinonsulfosaures Natron des Beispiels 1, 100 l Wasser und 100 l 25prozentigen Ammoniaks werden im offenen Kessel mit Rückflußkühler mehrere Stunden zu starkem Kochen erhitzt, bis eine Probe, wie in Beispiel 1 behandelt, starke Fluoreszenz zeigt.

Die Aufarbeitung ist dieselbe wie im vorhergehenden Beispiel.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Anthrazenfarbstoffs, darin bestehend, daß man die aus Anthrachinon- β -monosulfosäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber oder Quecksilbersalzen bei Gegenwart von Phosphor- oder Arsensäure und salpetriger Säure erhaltliche Trioxyanthrachinonsulfosäure mit Ammoniak behandelt.

A. P. 763233 vom 23. März 1904. Weltz (Bad. Anilin- und Sodafabrik). E. P. 4989 vom 29. Februar 1904. Fr. P. 338529 Zusatz vom 2. März 1904. Vergl. D. R. P. 154337 B. VII S. 217 und D. R. P. 155572 B. VII S. 220. (Hierzu Fr. P. 338529 Zusatz vom 17. September 1903. A. P. 779825 vom 8. Oktober 1903, Weltz).

No. 183395. (F. 17432.) KL. 22 b. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 31. März 1903.

Ausgelegt den 7. Januar 1904. — Erteilt den 25. Februar 1907.

In der Patentschrift 114262 ist gezeigt worden, daß durch Behandeln der sogenannten α - und β -Aminoanthrachinonsulfosäuren mit Halogenen Halogenderivate dieser Sulfosäuren entstehen. Diese geben durch Schmelzen mit aromatischen Aminen — nach dem Verfahren der Patentschrift 119362 — direkt wasserlösliche Farbstoffe, welche ungebeizte sowie chromgebeizte Wolle in violetten bis graublauen Tönen färben. Unter diesen Produkten ist offenbar am wertvollsten das als violetter Farbstoff bezeichnete und in der amerikanischen Patentschrift 666594 besonders erwähnte Kondensationsprodukt von Brom- α -aminoanthrachinonsulfosäure mit p-Toluidin. Die Stellung der Sulfogruppe in diesen Farbstoffen ergibt sich aus der Konstitution der sogenannten α - und β -Aminoanthrachinonsulfosäuren. Diese enthalten die Sulfogruppe in 6- bzw. in 7-Stellung, wie durch ihre Überführung in die entsprechenden Dioxyanthrachinone nachgewiesen worden ist.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß, wenn man die aus den 1·5- und 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäuren durch Behandeln mit Halogenen erhaltlichen Halogensulfosäuren mit aromatischen Aminen unter geeigneten Bedingungen kondensiert, in den so gewonnenen Kondensationsprodukten auch die Sulfogruppe erhalten bleibt, indem nur das in α -Stellung befindliche Halogen und nicht auch die Sulfogruppe durch einen Arylaminrest ersetzt wird. Dieser Vorgang ist nur deshalb möglich, weil auffallenderweise die Reaktion hier bei einer viel niedrigeren Temperatur als beim Verfahren des Patentes 119362 eintritt und bei dieser noch keine Einwirkung der sonst so reaktionsfähigen α -Sulfogruppen auf die aromatischen Amine stattfindet. Die so entstehenden Sulfosäuren geben auf ungebeizte und chromgebeizte Wolle reinblaue Färbungen. Diese Sulfosäuren, an und für sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit von geringerem Wert, werden durch nachträgliche Sulfurierung in äußerst wertvolle Farbstoffe übergeführt, die Wolle ebenfalls reinblau anfärben. Besonders brauchbar sind die Produkte, die dadurch erhalten werden, daß man die Bromderivate der 1·5- bzw. 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäure mit Anilin bzw. p-Toluidin kondensiert und die so erhaltlichen Sulfosäuren weiter sulfoniert. Von den in der Patentschrift 126392 beschriebenen Sulfosäuren der Kondensationsprodukte von Halogen- α -amino-

anthrachinonen mit aromatischen Aminen unterscheiden sich die neuen Farbstoffe insbesondere durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser; auch ihre Schwefelsäurereaktion ist verschieden (siehe Tabelle.)

Vor den Farbstoffen des Patentes 119362 zeichnen sie sich dadurch aus, daß sie äußerst leicht im reinen und einheitlichen Zustande gewonnen werden, während man beim Arbeiten nach den Beispielen des Patentes 119362 nur Gemenge erhält, deren Trennung mittelst der üblichen Methoden nicht möglich ist und deren Anwendbarkeit infolge ihrer trüben Nuance ausgeschlossen erscheint. Offenbar verhindert die hier notwendige höhere Temperatur einen glatten Verlauf des Prozesses. Zudem muß bei Anwendung der Aminoanthrachinon-6-sulfosäure eine anormale Reaktion stattfinden, da nicht anzunehmen ist, daß zwischen dem violetten Farbstoff aus der gebromten (α -) Aminoanthrachinon-6-sulfosäure und dem blauen Farbstoff aus 2·4-Dibrom-1-aminoanthrachinon kein weiterer Unterschied als das Vorhandensein einer Sulfogruppe in 6-Stellung besteht. Hieraus folgt, daß das Verhalten der gebromten 1·5- und 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäure bei der Kondensation mit aromatischen Aminen nicht vorauszusehen war.

Andererseits ist nicht anzunehmen, daß die als Ausgangsmaterialien dienenden Bromderivate nur stellungsisomer sind. Während nämlich die bei dem vorliegenden Verfahren benutzten Körper als 4·2-Dibrom-1-aminoanthrachinon-5- und 8-sulfosäure zu bezeichnen sind, sollen beim Verfahren des Patentes 119362 Bromderivate verwendet werden, die nach den Beispielen 1 und 2 des Patentes 114262 dadurch entstehen, daß man 50 Teile (α -) bzw. (β -) aminoanthrachinonmonosulfosaures Natron so lange auf dem Wasserbade mit 110 Teilen Brom erhitzt, bis alles Brom in Reaktion getreten ist, was einem glatten Verbrauch von $4\frac{1}{2}$ Mol. Brom auf 1 Mol. aminoanthrachinon-sulfosaures Natron entsprechen würde. Eine plausible Formel läßt sich allerdings nach diesen Angaben für das Produkt nicht aufstellen.

Zur Darstellung der neuen Bromderivate läßt man z. B. zu einer auf 60° erhitzten wäßrigen Suspension von 10 kg Natronsalz der 1·5-Aminoanthrachinonsulfosäure 15 kg Brom langsam zuffießen und erhitzt schließlich die Mischung kurze Zeit auf 80 bis 90°. Das

Kondensations- produkt aus:	Lösung in konz. H ₂ SO ₄	Lösung in konz. H ₂ SO ₄ beim Erwärmen mit Borsäure	Lösung in 10prozentigem Oleum	Löslichkeit in Wasser
Brom-1·5-aminoanthra- chinonsulfosäure + Anilin	fast farblos	blau	rotviolett	fast unlöslich
Brom-1·5-aminoanthra- chinonsulfosäure + p-Toluidin	fast farblos	blaugrün	rotviolett	fast unlöslich
Brom-1·8-aminoanthra- chinonsulfosäure + Anilin	fast farblos	blau	rotviolett	fast unlöslich
Brom-1·8-aminoanthra- chinonsulfosäure + p-Toluidin	fast farblos	blaugrün	rotviolett	auch beim Kochen fast unlöslich
Sulfosäure des Kondensations- produktes aus:				
Brom-1·5-aminoanthra- chinonsulfosäure + Anilin	violett	blau	rotviolett	leicht löslich
Brom-1·5-aminoanthra- chinonsulfosäure + p-Toluidin	schwach blau- violett	grünblau	rotviolett	leicht löslich
Brom-1·8-aminoanthra- chinonsulfosäure + Anilin	fast farblos	blau	rotviolett	leicht löslich
Brom-1·8-aminoanthra- chinonsulfosäure + p-Toluidin	fast farblos	grünblau	rotviolett	leicht löslich
Bromaminanthrachinon + Anilin (nach D. R. P. 126392)	intensiv blau, im durchfall. Licht violett	blau	blau	ziemlich schwer löslich
Bromaminoanthrachinon + p-Toluidin (nach D. R. P. 126392)	intensiv blau, im durchfall. Licht violett	blaugrün	blau	ziemlich schwer löslich

erhaltene Produkt wird durch Kochsalz vollständig gefällt und dann abfiltriert. Es bildet im trocknen Zustande ein rotes bis rotbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbstichiger Nuance als das Ausgangsmaterial löst und Wolle bedeutend gelbstichiger anfärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen mit Borsäure in ein Rot mit schwacher Fluoreszenz übergeht. Das entsprechende, in analoger

Weise dargestellte Bromderivat der 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäure unterscheidet sich von dem 1·5-Isomeren durch die etwas röttere Farbe der wäßrigen Lösung und durch die etwas geringere Löslichkeit in Wasser.

Zur Gewinnung des Kondensationsproduktes der Brom-1·5-aminoanthrachinonsulfosäure mit p-Toluidin wird das Bromderivat mit 10 Teilen p-Toluidin etwa 6 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, die auf etwa 70° erkaltete Schmelze in

verdünnte Salzsäure gegossen und die entstandene Sulfosäure abfiltriert. Sie wird dann mit überschüssiger Sodalösung aufgeköcht, das abgeschiedene blaue Natronsalz abfiltriert und getrocknet. Dies bildet ein blaues, in Wasser schwer mit reinblauer Farbe lösliches Pulver, welches aus der wäßrigen Lösung schon durch geringe Mengen Kochsalz oder Soda vollständig gefällt wird. Die fast farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Erhitzen mit Borsäure zuerst blau, dann schwach blaugrün und stark dichroitisch.

Das entsprechende Derivat der 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäure zeigt im wesentlichen die gleichen Eigenschaften; es ist jedoch auch in heißem Wasser sehr schwer löslich und färbt etwas röter.

An Stelle der getrennten 1·5- und 1·8-Derivate kann auch ein Gemisch derselben benutzt werden.

Die weitere Sulfierung findet sehr leicht statt. Man löst z. B. das Gemisch der blauen Natronsalze der Monosulfosäuren in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 3 pCt SO_3 -Gehalt und läßt die Mischung einige Stunden bzw. so lange bei 20° stehen, bis das Produkt in stark verdünnter Sodalösung löslich geworden ist. Die Masse wird dann in Wasser gegossen, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und in der üblichen Weise gereinigt.

Er färbt ungebeizte Wolle in sehr reinen blauen Tönen.

Werden als Ausgangsmaterialien die reinen 1·5- bzw. 1·8-Derivate verwendet, so werden Farbstoffe von etwas mehr grüner bzw. roter Nuance erhalten.

Die Darstellungsweise der Anilinderivate ist im wesentlichen dieselbe; sie färben etwas röter als die entsprechenden p-Toluidinkondensationsprodukte.

In vorstehender Tabelle sind einige Eigenschaften der nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Farbstoffe zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1·5- bzw. 1·8-Aminoanthrachinonsulfosäuren erhaltlichen Bromaminoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodukte sulfoniert.

A. P. 734866. E. Hepp und Hartmann (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

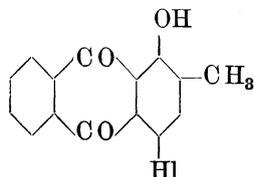
No. 158257. (F. 18638.) KL. 22 b. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

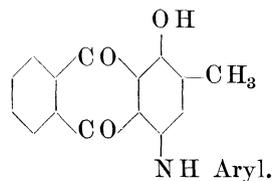
Vom 10. März 1904.

Ausgelegt den 10. Oktober 1904. — Erteilt den 2. Januar 1905.

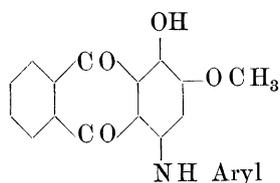
In der Patentschrift 131405 sind violette Farbstoffe beschrieben, die dadurch gewonnen werden, daß β -methylierte Halogenoxyanthrachinone, denen nach ihrer Darstellungsweise die Formel



zukommen muß, mit primären aromatischen Aminen kondensiert werden. Diese Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel



Es hat sich nun gezeigt, daß bei Anwendung von in 2-Stellung methoxylierten Halogenoxyanthrachinonen Farbstoffe von wesentlich gelberer Nuance erhalten werden, welche die Konstitution



und demnach noch eine intakte Methoxylgruppe besitzen.

Die Beständigkeit dieser Gruppe war nicht vorauszusehen, weil Methoxyle im allgemeinen — wie auch aus dem Patent 130458 hervorgeht — viel reaktionsfähiger sind als Hydroxyle, und bisher keine Anthrachinonderivate bekannt waren, welche zugleich Halogen und Methoxyl enthalten. Andererseits weiß man, insbesondere durch das Beispiel 1 des Patentes 86150, dessen Angaben durch das Patent 114199 bestätigt wurden, daß in manchen Fällen zunächst die negativen Substituenten in β -Stellung durch Arylidoreste ersetzt werden.

Beispiel 1.

Farbstoff aus p-Toluidin und 4-Bromalizarin-2-methyläther.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials kann z. B. der Alizarin-2-methyläther in Eisessiglösung mit Brom behandelt werden. Der 4-Bromalizarin-2-methyläther kristallisiert aus Eisessig in orangefarbenen Nadeln, die bei 234 bis 235° schmelzen und in Alkohol schwer, in Benzol oder Eisessig leichter löslich sind mit rotgelber bis gelber Farbe. Der Äther ist in heißer Sodalösung fast unlöslich, in heißer verdünnter Natronlauge ziemlich schwer mit roter Farbe löslich; beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz wieder aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von Borsäure fuchsinrot.

1 Teil 4-Bromalizarin-2-methyläther wird mit 10 Teilen p-Toluidin etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und der gebildete p-Toluidoalizarin-2-methyläther durch Zusatz von Methylalkohol abgeschieden. Er kristallisiert in violetten, glänzenden Nadeln, die sich in Alkohol mit rotvioletter, in Anilin mit violetter Farbe lösen. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge blauer. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau und wird durch Erwärmen mit Borsäure violettrot.

Die Überführung in eine Sulfosäure erfolgt schon durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 1 bis 10 pCt Anhydridgehalt. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz leicht gefällt. Es löst sich in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, die durch verdünnte Säuren nicht verändert, aber durch Soda etwas blauer wird. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett und wird auf Zusatz von Borsäure etwas röter. Die Färbungen auf ungebeizte Wolle sind violett und werden durch Nachchromieren grün.

Beispiel 2.

Farbstoff aus Anilin und 4-Bromalizarin-2-methyläther.

Der in derselben Weise wie oben beschrieben erhaltene 4-Anilidoalizarin-2-methyläther löst sich in Alkohol mit violettstichig roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in rotviolett umschlägt. Die blauviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Erwärmen mit Borsäure fuchsinrot.

Die Sulfierung geschieht etwa durch Stehenlassen des Kondensationsproduktes bei gewöhnlicher Temperatur mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 10 pCt Anhydridgehalt. Die so dargestellte Sulfosäure gibt leichter lösliche Salze als das entsprechende p-Toluidinderivat und wird am zweckmäßigsten aus der fuchsinroten wäßrigen Lösung durch Chlorkalium abgeschieden.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettstichig rot. Auf ungebeizte Wolle werden fuchsinrote Färbungen erhalten, welche durch Nachchromieren grün werden.

In der gleichen Weise verfährt man bei Anwendung anderer Halogenderivate vom Alizarin-2-methyläther.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man in 2-Stellung methoxylierte 4-Halogen-1-oxyanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert und die so erhältlichen Kondensationsprodukte sulfoniert.

No. 172464. (F. 17338.) KL. 22 b. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 1. März 1903.

Ausgelegt den 3. März 1904. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Das allgemein übliche Verfahren zur Darstellung von Diarylaminen läßt sich nicht anwenden, um das 1·4-Diamidoanthrachinon und die sich davon ableitenden Polyamidoanthrachinone in die entsprechenden Arylderivate überzuführen. Erhitzt man z. B. salzsaures 1·4-Diamidoanthrachinon mit p-Toluidin, so entfärbt sich die zuerst violette Lösung und wird schwach bräunlich, ein Zeichen, daß weder blaues Monotolyl-, noch grünes Ditolylderivat gebildet wird. Äußerst leicht gelingt jedoch die Arylierung der betreffenden Amidoanthrachinone, wenn man sie mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von Zinnchlorür mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wie Borsäure, erhitzt. Aus 1·4-Diamidoanthrachinon und p-Toluidin entsteht auf diese Weise schon bei Wasserbadtemperatur das in der Patentschrift 86150 beschriebene 1·4-Di-p-toluidioanthrachinon, ohne daß ein Zwischenprodukt zu bemerken ist. Andererseits genügt es, 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon auf dem Wasserbad mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure zu erhitzen, um sämtliche Amidogruppen zu substituieren und ein Tetra-p-toluidioanthrachinon zu erhalten, während aus dem 1·4·5·8-Tetraoxyanthrachinon des Patentes 125391 unter denselben Umständen lediglich Di-p-toluidiooxyanthrachinon gebildet wird.

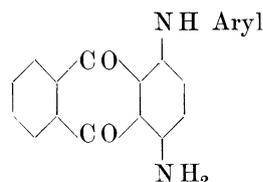
Berechnet für $C_{14}H_4O_2(NHC_7H_7)_4$
C 80,25 H 5,7 N 8,9.

Gefunden:
C 79,72 H 5,81 N 9,3.

Das Tetra-p-toluidioanthrachinon entspricht im allgemeinen der Beschreibung des Patentes 127458; es löst sich jedoch in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber und nicht, wie dort angegeben, mit grüner Farbe. Denselben Unterschied zeigt auch das aus Tetramidoanthrachinon gewonnene Tetranilidoderivat.

Eine analoge Reaktion ist wohl bereits durch die Patentschrift 94396 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bekannt, in der gezeigt wurde, daß p-Amidooxyanthrachinon durch Erhitzen mit aromatischen Aminen unter gleichzeitigem Zusatz von Zinnchlorür und Borsäure in Körper vom Typus des Leukochinizaringrüns umgewandelt wird. Es wurde außerdem in der Patentschrift 125666

erwähnt, daß dieser Prozeß in zwei Phasen verläuft, indem zunächst Monosubstitutionsprodukte der allgemeinen Formel



entstehen. Die abgeschiedenen Monoarylderivate haben sich jedoch bei dem Versuche, sie weiter zu arylieren, als wenig reaktionsfähig erwiesen, so daß man annehmen mußte, daß die Reaktionsfähigkeit der 1·4-Amidooxyanthrachinone durch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt ist.

Es wurde dann weiter die überraschende Beobachtung gemacht, daß ebenso wie Arylreste auch Reste aromatischer Sulfosäuren und Karbonsäuren in die p-Diamidoanthrachinone eingeführt werden können. Es gelingt jedoch nur dann, die Salze von Sulfosäuren und Karbonsäuren primärer aromatischer Amine mit Polyamidoanthrachinonen unter Ammoniakaustritt zu kondensieren, wenn die Reaktion in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxidul oder eines Gemisches von essigsauren Salzen und mineral-sauren Zinnoxidulsalzen vorgenommen wird. Man erhält auf diese Weise direkt Farbstoffe, die denen entsprechen, welche nach Patent 84509 durch Sulfieren der Kondensationsprodukte von Oxyanthrachinonen und primären aromatischen Aminen erhalten werden. In Gegenwart von freiem Zinnchlorür, also unter den bisher für die Kondensation von Polyoxy- und Amidoxyanthrachinonen mit aromatischen Aminen angewendeten Verhältnissen, werden diese Farbstoffe nicht gebildet und ebensowenig entstehen sie, wenn man die Sulfosäuren aromatischer Amine direkt mit den Polyamidoanthrachinonen erhitzt.

Zudem gestattet das neue Verfahren, eine Reihe durch Sulfieren nicht erhältlichlicher Farbstoffe, so z. B. die Kondensationsprodukte der Polyamidoanthrachinone mit verschiedenen Naphthylaminsulfosäuren, p-Amidobenzylsulfosäure usw., zu gewinnen.

Als Kondensationsmittel diente Borsäure. Wird als Lösungsmittel Wasser, verdünnte Essigsäure oder Eisessig angewendet, so werden

meistens nur blaue Zwischenprodukte erhalten, während die Anwendung von Phenol, Glycerin oder Acetin zu den grünen Endprodukten der Reaktion führt.

Beispiel 1.

10 kg Tetramidoanthrachinon werden mit 30 kg sulfanilsaurem Natron, 12 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure und 15 kg entwässertem essigsaurem Natron gemischt, 50 l Eisessig zugegeben und die Mischung während 3 bis 4 Stunden bezw. so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis kein unverändertes Tetramidoanthrachinon mehr vorhanden ist. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgekocht, die klare blaue Lösung mit Kochsalz versetzt und das abgeschiedene Natronsalz abfiltriert. Die wäßrige Lösung des Farbstoffs wird durch Alkalien nicht verändert. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schwach schmutzig grüner Farbe, die durch Zusatz von Wasser in Blau umschlägt, indem sich ein blauer Niederschlag abscheidet. Ungebeizte Wolle färbt er in saurem Bade blau.

Beispiel 2.

10 kg p-Diamidoanthrachinon werden mit 30 kg p-toluidinsulfosaurem Natron



12 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure und 15 kg essigsaurem Natron gemischt und die Mischung so lange mit 100 l 50 prozentiger Essigsäure auf etwa 100° erhitzt, bis keine weitere Zunahme an gebildetem Farbstoff mehr zu bemerken ist. Die Masse wird dann in Wasser gelöst und die abfiltrierte Lösung durch Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Überführen in das schwer lösliche Kalksalz gereinigt werden. Er färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe; durch Zusatz von Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab.

Unter denselben Umständen gibt Sulfanilsäure einen blauen, Metanilsäure einen blauvioletten Farbstoff.

Beispiel 3.

10 kg p-Diamidoanthrachinon werden in 75 kg Glycerin oder Phenol gelöst, zur Lösung

eine Mischung von 30 kg p-toluidinsulfosaurem Natron



15 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure und 15 kg entwässertem essigsaurem Natron gegeben und die Masse auf 140 bis 150° erhitzt. Sie färbt sich bald grün und wird so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis keine weitere Farbstoffbildung mehr stattfindet. Die grüne Schmelze wird dann, eventuell nach dem Abdestillieren von Phenol mit Wasserdampf, wie oben angegeben verarbeitet. Der Farbstoff gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine grünblaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser zunächst violett und schließlich blaugrün wird unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlags. Er färbt sowohl ungebeizte als gechromte Wolle walkecht grün. Im allgemeinen hat er die Eigenschaften der in der Patentschrift 84509 beschriebenen Sulfosäure vom Kondensationsprodukt aus einem Molekül Chinizarin und zwei Molekülen p-Toluidin.

In derselben Weise wird verfahren bei Anwendung der verschiedensten Sulfosäuren oder Karbonsäuren primärer aromatischer Amine, wie z. B. von Sulfanilsäure, Metanilsäure, m-Amidobenzoessäure, p-Amidobenzylsulfosäure u. a. Während der Sulfanilsäurefarbstoff Wolle ebenso färbt wie das entsprechende Produkt aus p-Toluidinsulfosäure, gibt der Metanilsäurefarbstoff mehr blaugrüne Nuancen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. An Stelle von 1·4-Diamidoanthrachinon und 1·4·5·8-Tetramidoanthrachinon können deren Substitutionsprodukte, z. B. die entsprechenden Bromderivate, verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man solche α -Polyamidoanthrachinone, die mindestens zwei Amidogruppen in 1·4-Stellung enthalten, mit Sulfosäuren oder Karbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxidul mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels und unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt.

Fr. P. 339192 vom 27. November 1903.

No. 181879. (F. 17418.) KL. 22b. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 171464 vom 1. März 1903.

Vom 21. März 1903.

Ausgelegt den 11. April 1904. — Erteilt den 21. Januar 1907.

Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes die dort verwendeten α -Polyaminoanthrachinone durch die entsprechenden α -Oxyanthrachinone, so gelingt es auch, diese mit den Sulfosäuren und Karbonsäuren primärer aromatischer Amine zu kondensieren.

An Stelle des Gemisches der α -Polyoxyanthrachinone mit Zinnoxidul kann man die entsprechenden Leukooxyanthrachinone benutzen.

Bei Anwendung von Chinizarin werden als Endprodukte der Reaktion dieselben grünen Farbstoffe gebildet, die unter gleichen Umständen aus 1·4-Diaminoanthrachinon bezw. 1·4-Aminoxyanthrachinon erhalten werden. Als Zwischenprodukte entstehen violette Farbstoffe, die noch eine Hydroxylgruppe enthalten.

Verwendet man das nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 148792 dargestellte Leuko-1·4·5·8-tetraoxyanthrachinon, so gelingt es, bei Anwendung sämtlicher Sulfosäuren oder Karbonsäuren primärer aromatischer Amine blaue Farbstoffe zu erhalten, die der Analyse nach Derivate von Diarylidiodioxyanthrachinonen sind. Diese Körper sind demnach zum Teil isomer mit den grünen, im französischen Patent 338566 beschriebenen Farbstoffen, die dadurch gewonnen werden, daß man Leuko-1·4·5·8-tetraoxyanthrachinon mit aromatischen Aminen kondensiert und die Kondensationsprodukte sulfoniert. Auffallenderweise wird bei Anwendung der p-Toluidinsulfosäure



besonders leicht neben dem blauen ein grüner Farbstoff erhalten, der unter gewissen Bedingungen (siehe Beispiel) als alleiniges Produkt der Reaktion entsteht. Dieser Farbstoff, der bei der Analyse gut stimmende Zahlen für eine Di-p-toluidiodioxyanthrachinonsulfosäure ergab, entspricht in seinen Eigenschaften im allgemeinen dem p-Toluidinfarbstoff des französischen Patentes 338566. Man muß aus diesen Tatsachen wohl folgern, daß die neuen grünen Farbstoffe Dioxyderivate vom Chinizarin sind, während die blauen die Arylidgruppen auf beiden Benzolkernen des Anthrachinons verteilt, also wahrscheinlich in 1·5-Stellung enthalten.

Man erhält dagegen vollkommen andere Produkte, wenn man nach einem französischen

Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Zusatz vom 26. März 1902 zum französischen Patent 308661) die Polyoxyanthrachinone mit den Natronsalzen der Sulfosäuren aromatischer Amine in wäßriger Lösung unter Druck erhitzt. Der dort beschriebene violette Farbstoff aus Chinizarin und sulfanilsaurem Natron löst sich z. B. in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Zusatz von Borsäure in blauviolett umschlägt, während das nach der vorliegenden Erfindung dargestellte entsprechende Zwischenprodukt mit Schwefelsäure eine blaue Lösung gibt, die durch Borsäure zunächst nicht verändert wird und nach längerem Stehen in violett umschlägt. Bei Anwendung wäßriger Lösungen unter Druck vollzieht sich offenbar die Reaktion bei einer so hohen Temperatur, daß eine glatte Substitution auch nur eines Hydroxyls nicht möglich ist.

Beispiel 1.

10 kg Chinizarin werden mit 30 kg p-toluidinsulfosaurem Natron



12 kg Zinnchlorür und 15 kg essigsäurem Natron gemischt und die Mischung mit 100 l 90-prozentiger Essigsäure 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt; der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, genügend ausgewaschen und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz gereinigt. Er stellt in trockenem Zustand ein dunkelblaues Pulver dar, das sich in Wasser mit violetter, in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Stehen mit Borsäure violett, durch Versetzen mit Wasser wird sie zunächst beinahe farblos und dann violett. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in schönen violetten Tönen.

Läßt man die Reaktion sich in Gegenwart von Borsäure am Rückflußkühler vollziehen und erhitzt die Mischung längere Zeit, so wird der in Beispiel 3 des Hauptpatentes beschriebene Farbstoff gebildet. Die Verarbeitung geschieht wie dort angegeben.

In derselben Weise verläuft der Prozeß bei Anwendung von Sulfanilsäure, Metanilsäure, p-Aminosalizylsäure, p-Aminobenzylsulfosäure usw.

Beispiel 2.

10 kg 1·4·5·8-Leukotetraoxyanthrachinon werden mit 10 kg Borsäure, 15 kg essigsaurem Natron und 30 kg sulfanilsaurem Natron gemischt und die Mischung mit 50 l 50 prozentiger Essigsäure 24 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Die Schmelze wird dann mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt und der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Er wird durch Lösen in Wasser und Fällen der wäßrigen Lösung mit Kochsalz in reinem Zustand gewonnen. In Wasser löst er sich mit blauer Farbe, die durch verdünnte Alkalien kaum verändert wird. Die blaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Borsäure etwas grünstichiger; durch Wasserzusatz wird sie farblos, indem ein blauer, in reinem Wasser leicht löslicher Niederschlag entsteht. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in rein blauen Tönen.

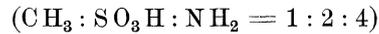
In dem Beispiel kann man die 10 kg 1·4·5·8-Leukotetraoxyanthrachinon durch dieselbe Menge Tetraoxyanthrachinon und 25 kg Zinnchlorür ersetzen; es ist aber dann zweckmäßig, auch etwa 20 kg essigsaures Natron anzuwenden.

In derselben Weise reagieren Metanilsäure, p-Aminosalizylsäure, p-Aminobenzylsulfosäure usw.

Beispiel 3.

Eine Mischung von 10 kg 1·4·5·8-Tetraoxyanthrachinon, 10 kg Borsäure, 25 kg Zinn-

chlorür, 25 kg essigsaurem Natron und 30 kg p-toluidinsulfosaurem Natron



wird mit Wasser angeteigt und zweimal 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete Farbstoff wird dann kochend in Wasser gelöst und ausgesalzen. Die Lösung in Wasser ist gelbgrün und wird durch verdünnte Säuren und Alkalien kaum verändert; größere Mengen Natronlauge färben sie blauer. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird durch Borsäure gelbgrün. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in reinen gelbgrünen Tönen, die sich durch besondere Echtheit auszeichnen.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des durch Patent 172464 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der daselbst verwendeten α -Polyaminoanthrachinone hier die entsprechenden Polyoxyanthrachinone mit den Alkalisalzen der Sulfosäuren oder Karbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Zinnoxidul oder essigsaurem Zinnoxidul kondensiert.
2. Besondere Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des Gemisches der Polyoxyanthrachinone mit Zinnoxidul die entsprechenden Leukooxyanthrachinone verwendet.

Fr. P. 339192 vom 27. November 1903.

PATENTANMELDUNG F. 18551. KL. 22 b. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patent 172464.

Vom 20. Februar 1904.

Ausgelegt den 24. November 1904.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch D. R. P. 172464 und 181879 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der

Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man das dort verwendete essigsaure Zinnoxidul durch freies Zinnoxidul ersetzt.

No. 174131. (F. 21321.) KL. 22 b. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren.

Vom 21. Mai 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

In der Patentschrift 159129 ist ein Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünen Farbstoffen beschrieben, das darin besteht, daß man in p-Stellung halogensubstituierte sekundäre α -Alkylaminoanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert und die so erhältlichen Kondensationsprodukte sulfoniert. Diese Farbstoffe sind demnach als Derivate von p-Arylido- α -alkylidoanthrachinonen zu betrachten.

Es hat sich nun gezeigt, daß ähnliche Farbstoffe in einer Operation erhalten werden, wenn man die in der Patentschrift 125578 beschriebenen p-Arylido- α -aminoanthrachinone derart mit Dialkylsulfaten behandelt, daß gleichzeitig Alkylierung und Sulfonierung stattfindet. Dies war nicht vorauszusehen, da nicht angenommen werden konnte, daß die Dialkylsulfate unter Umständen als Sulfonierungsmittel brauchbar sein würden. Das Verfahren ist auch total verschieden von der bekannten Umsetzung der alkylschwefelsauren Salze von primären aromatischen Aminen zu den entsprechenden Sulfosäuren, da diese Reaktion die Anwendung der betreffenden Salze im isolierten und trockenen Zustande und das Erhitzen derselben auf etwa 200° bedingt (Limpricht, Annalen 177, 60 und Berichte VII, 1349). Daß es aber nicht abgespaltene Schwefelsäure ist, welche die Sulfonierung im vorliegenden Falle bewirkt, wird dadurch bewiesen, daß man denselben Erfolg erzielt, wenn man die Dialkylsulfate in Gegenwart von einem großen Überschuß von calcinierter Soda zur Einwirkung gelangen läßt.

Beispiel 1.

1 Teil p-Tolyl-1·4-diaminoanthrachinon wird mit 5 Teilen Dimethylsulfat so lange auf 120 bis 130° erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichem Produkt mehr stattfindet. Die

Masse wird dann unter Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasser ausgekocht und der Farbstoff aus der wäßrigen filtrierten Lösung durch Kochsalz gefällt. Er bildet im trockenen Zustande ein dunkelblaues Pulver, das sich leicht in Wasser mit grünstichig blauer Farbe löst. Zusatz von Alkalien bewirkt keine wesentliche Veränderung. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Farbstoff mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser in Rot umschlägt. Die sauren Färbungen auf Wolle sind grünstichig blau.

Beispiel 2.

1 Teil 1·5-Diamino-4·8-di-p-toluidoanthrachinon wird, wie in Beispiel 1 angegeben, mit 5 Teilen Dimethylsulfat behandelt und der gebildete wasserlösliche grüne Farbstoff, offenbar eine Sulfosäure von 1·5-Dimethylamin-4·5-di-p-toluidoanthrachinon, in der beschriebenen Weise als Natronsalz isoliert. Dieses bildet ein grüneschwarzes, in Wasser mit grünblauer Farbe leicht lösliches Pulver. Die Lösung wird durch Soda und Ammoniak nicht verändert; durch Zusatz von Natronlauge wird das Natronsalz als grüner Niederschlag gefällt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure ist violett und wird durch Verdünnen mit Wasser blau. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle im sauren Bade grün.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryl-p-diaminoanthrachinone so lange mit Dialkylsulfaten erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichen Produkten mehr stattfindet.

PATENTANMELDUNG F. 17881. KL. 22 b.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Anthrachinonreihe.

Vom 22. Juli 1903.

Ausgelegt den 18. September 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Leuko-1·4·5-trioxyanthrachinon mit aromatischen Aminen zu 1·4-Diaryldio-5-oxyanthrachinonen kondensiert und

die so erhaltenen Kondensationsprodukte sulfoniert.

A. P. 778036 vom 27. Juni 1904. E. Hepp und Uhlenhuth (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

PATENTANMELDUNG F. 18118. KL. 22 b.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Leuko-1·4-Diarylamino-5·8-dioxyanthrachinon.

Vom 26. Oktober 1903.

Ausgelegt den 20. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Leuko-1·4-diarylamino-5·8-dioxyanthrachinonen, darin bestehend, daß man Leuko-1·4·5·8-tetraoxy-

anthrachinon mit aromatischen Aminen kondensiert.

A. P. 734325 vom 18. April 1903. Heß. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

PATENTANMELDUNG F. 21123. KL. 22 b.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Di-p-toluidio-5-oxyanthrachinon-6-sulfosäure.

Vom 9. Januar 1906.

Ausgelegt den 14. Juni 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·4-Di-p-toluidio-5-oxyanthrachinon-6-sulfosäure, dadurch

gekennzeichnet, daß man 1·4-Di-p-toluidio-5-oxyanthrachinon in Gegenwart von Phosphorsäure sulfoniert.

No. 156477. (F. 18127.) KL. 22 b. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
 IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe.

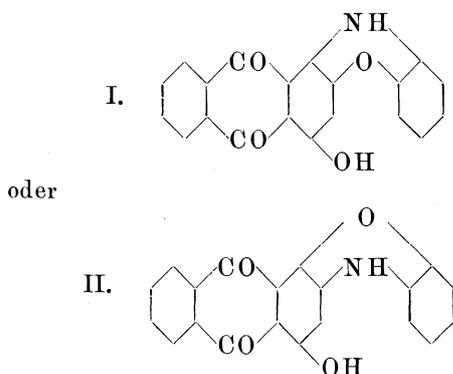
Vom 24. Oktober 1903.

Ausgelegt den 14. Juli 1904. — Erteilt den 10. Oktober 1904.

Beim Versuch, Alizarin mit o-Amidophenol zu kondensieren, wird als einzig faßbares Produkt der Reaktion Triphendioxiazin $C_{18}H_{10}N_2O_2$ Friedlaender. VIII.

gewonnen, so daß man annehmen muß, daß das Alizarin hierbei lediglich als Oxydationsmittel wirkt. Es ist dagegen gelungen, durch

Kondensation von o-Amidophenolen mit in 4-Stellung hydroxylierten oder amidierten Alizarinen bezw. deren Sulfosäuren wohl charakterisierte Anthrachinonderivate darzustellen, die einen Oxazinring enthalten. Das Vorhandensein eines solchen ergibt sich schon aus der Unlöslichkeit der keine Sulfogruppe enthaltenden Farbstoffe in verdünnten Alkalien und wird des weiteren durch die Analyse des Kondensationsproduktes aus Purpurin und o-Amidophenol bestätigt, welche auf die Formel $C_{20}H_{11}NO_4$ gut stimmende Zahlen ergab. Demnach könnten dieser Verbindung folgende zwei Konstitutionsformeln zukommen:



wovon die erstere deshalb wahrscheinlicher ist, weil dieser Körper im allgemeinen die Eigenschaften besitzt, welche in Beispiel 5 des Patents 141575 für das der Formel I entsprechende Oxydationsprodukt vom 1-Anilido-2·4-dioxyanthrachinon angegeben sind.

Beispiel 1.

13 kg Purpurin werden mit 8 kg o-Amidophenol, 13 kg Borsäure und 60 l Alkohol mehrere Stunden unter Druck auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Druckkesselinhalt abfiltriert, und der Rückstand mit kaltem Pyridin ausgezogen. Das Oxazin bleibt ungelöst zurück und kann durch Umkristallisieren aus Pyridin in violetten Nadeln erhalten werden.

Der Körper ist in Wasser unlöslich und in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich; in heißem Pyridin löst er sich mit blauer, in heißem Eisessig mit rot-

stichig blauer Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünblau. In wäßrigen Alkalien ist der Körper unlöslich; durch Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Suspension wird das in heißem Alkohol mit reiner blauer Farbe lösliche Natronsalz gebildet. Die durch Behandeln des Körpers mit Sulfierungsmitteln erhaltene Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in schönen blauviolett Tönen an.

In derselben Weise wird bei Anwendung von 4-Amidoalizarin verfahren.

Beispiel 2.

18 kg Purpurinsulfosäure (saures Kaliumsalz), dargestellt nach den Angaben des Patents 84774, werden mit 8 kg o-Amidophenol, 13 kg Borsäure und 60 l Wasser mehrere Stunden im emaillierten Druckkessel auf 140° erhitzt. Das abgeschiedene Produkt wird nach dem Erkalten abfiltriert und durch Auslaugen mit heißer verdünnter Sodalösung von unveränderter Purpurinsulfosäure befreit. Zur weiteren Reinigung kann es in Wasser gelöst und aus der wäßrigen Lösung mit wenig Kochsalz gefällt werden.

Der so dargestellte Farbstoff löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem mit blauer Farbe. Die wäßrige Lösung wird durch Soda oder Natronlauge gefällt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün. Auf ungebeizter und chromgebeizter Wolle erhält man schöne blaue Töne.

Der obigen Purpurinsulfosäure analog verhalten sich die heteronuklearen Purpurinsulfosäuren, die dadurch gewonnen werden, daß die im Patent 145188 beschriebenen o-Methoxyanthrachinonsulfosäuren bezw. die daraus durch Spaltung gebildeten α -Oxyanthrachinonsulfosäuren zu Oxyanthrachinontrisulfosäuren sulfoniert und diese dann in wäßriger Lösung mit Kalk unter Druck erhitzt werden.

An Stelle von o-Amidophenol können dessen Substitutionsprodukte oder Homologen, so z. B. das o-Amido-p-kresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 3 : 4$), verwendet werden.

Die charakteristischen Merkmale von einigen Farbstoffen dieser Reihe sind in den folgenden Tabellen angegeben:

O x a z i n e.

O x a z i n a u s :	L ö s u n g i n :			
	Pyridin	Eisessig	konzentrierter H ₂ SO ₄	20 prozentiger rauchender Schwefelsäure
Purpurin + o-Amidophenol	blau	blau	blaugrün	blaugrün
Purpurin + Amidokresol (C ₆ H ₃ :NH ₂ :OH = 1:3:4)	blau	blau	blaugrün	blaugrün
4-Amido-alizarin + o-Amidophenol	blau	blau	rotviolett im durchfallenden, blau im auffallenden Licht	grün

O x a z i n s u l f o s ä u r e n.

O x a z i n a u s :	L ö s u n g i n :		Färbung auf Wolle	Färbung auf chromierter Wolle
	Wasser	konzentrierter H ₂ SO ₄		
Purpurin + o-Amidophenol sulfuriert	blau rotstichig	grünblau	violett	grün
Purpurin + Amidokresol sulfuriert	blau rotstichig	grünblau	violett	grün
4-Amidoalizarin + o-Amidophenol sulfuriert	blau	rotviolett im durchfallenden, blau im auffallenden Licht	blau	blau
Purpurinsulfosäure + o-Amidophenol	blau	grün	blau	grün

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxazin-derivaten der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man in 4-Stellung hydroxylierte oder amidierte Alizarine mit o-Amidophenolen kondensiert.

Fr. P. 350038 vom 4. Juli 1904. Farbstoffe aus 4-hydroxylierten (amidierten) Alizarinen und o-Aminophenolen resp. o-Diaminen. E. P. 14970 vom 4. Juli 1904.

No. 159129. (F. 13920.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 107730 vom 21. Oktober 1898.

Vom 13. März 1901.

Ausgelegt den 31. Oktober 1904. — Erteilt den 6. Februar 1905.

Die in der englischen Patentschrift 22583 vom Jahre 1901 beschriebenen Halogenderivate sekundärer Alkylamidoanthrachinone oder deren Sulfosäuren lassen sich nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit primären aromatischen

Aminen kondensieren unter Bildung wertvoller blauer bis grüner Farbstoffe. Letztere zeigen, in Form ihrer Sulfosäuren, grünere Nuancen und ein bedeutend besseres Egalisierungsvermögen als die entsprechenden nicht alkylierten

Farbstoffe. Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich von demjenigen des Patentes 139581, nach welchem aus halogenisierten Dialkylamidoanthrachinonen und aromatischen Monoaminen die gleichen blauen bis grünen Farbstoffe entstehen, vorteilhaft dadurch, daß hier eine Abspaltung von Alkylgruppen nicht stattfindet und daher die Kondensation glatter und einheitlicher verläuft.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

10 kg p-Brommethylamidoanthrachinon werden mit 100 kg p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die grünblau gewordene Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert. Man läßt dann auf 60° abkühlen, vermischt mit dem gleichen Volumen Methylalkohol, läßt 12 Stunden stehen und filtriert den in Form von dunkelblauen, kupferglänzenden Kristallen abgeschiedenen Farbstoff ab. Derselbe ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin mit rein grünlichblauer Farbe, etwas schwerer löslich in Alkohol. Seine Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in außerordentlich klaren grünblauen Nuancen von großer Lichteinheit sehr egal an. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in obigem Beispiel das p-Toluidin durch Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Naphthylamin usw. ersetzt wird.

Beispiel 2.

10 kg Methylamido-4-brom- β -methylanthrachinon (vergl. engl. Patentschrift 22583 v. J. 1901) werden mit 100 kg p-Toluidin auf 180 bis 190° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich in Pyridin mit grünblauer Farbe löst. Man läßt nun auf 60 bis 70° abkühlen und setzt 100 kg Methylalkohol zu, worauf nach mehrstündigem Stehen das β -Methyl-1-methylamido-4-p-toluidoanthrachinon aus-

kristallisiert. Dasselbe löst sich in Pyridin grünblau, in Eisessig blau, in konzentrierter Schwefelsäure mißfarbig.

Beispiel 3.

10 kg Dibrom-1·5-dimethyldiamidoanthrachinon (aus symmetrischem 1·5-Dimethyldiamidoanthrachinon) werden mit 100 kg p-Toluidin und 7 kg Natriumacetat so lange auf 180 bis 190° erhitzt, bis die grün gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt dann auf 70° abkühlen und vermischt mit Alkohol. Nach 12 stündigem Stehen hat sich der gebildete Farbstoff in Form dunkelgrün glänzender Kristalle abgeschieden, welche in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer mit blaugrüner Farbe löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen violett.

Beispiel 4.

10 kg Brom- α -methylamidoanthrachinonsulfosäure werden mit 50 kg p-Toluidin, 5 kg Soda und 50 l Wasser unter gutem Rühren so lange auf 80 bis 100° erwärmt, bis die Mischung eine rein grünblaue Farbe angenommen hat. Durch Ansäuern wird der Farbstoff isoliert, welcher ungebeizte Wolle in saurem Bade direkt in schönen grünblauen Nuancen anfärbt.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch das Patent 107730 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man die in der englischen Patentschrift 22583 vom Jahre 1901 beschriebenen Halogenderivate sekundärer Alkylamidoanthrachinone oder deren Sulfosäuren mit primären aromatischen Aminen kondensiert.

No. 163646. (F. 19116.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 107730 vom 21. Oktober 1898. *)

Vom 13. März 1901.

Ausgelegt den 18. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Die nach dem Verfahren der Patentschrift 159129 erhältlichen Alkylamidoaryldoanthrachinonderivate lassen sich durch Behandeln mit

sulfierenden Agentien in wertvolle blaue bis grüne Farbstoffsulfosäuren überführen. Letztere zeichnen sich vor den nach Anspruch 2 des

*) Frühere Zusatzpatente: 126392, 125698, 126803, 127458, 127459, 131724, 140222, 151512, 159129.

Hauptpatentes 107730 erhältlichen Farbstoff-sulfosäuren durch ganz erheblich klarere und schönere Nuancen, sowie durch ein bedeutend besseres Egalisierungsvermögen aus.

Die Sulfierung der Farbstoffe wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Man löst 10 kg des nach Beispiel 3 der Patentschrift 159129 aus Dibrom-1·5-dimethyldiamidoanthrachinon und p-Toluidin erhältlichen Farbkörpers in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat und erwärmt so lange auf 50 bis 100°, bis eine in viel Wasser gegossene Probe beim Übersättigen mit Ammoniak eine klare, blaugrüne Lösung gibt. Man gießt hierauf das Sulfierungsgemisch auf Eis, filtriert die ab-

geschiedene Farbstoff-sulfosäure ab und verwandelt sie in ihr Natron- oder Ammoniak-salz. Der so erhaltene Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein dunkelgrünes Pulver. Er löst sich in Wasser mit blaugrüner, in konzentrierter Schwefelsäure und in konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe. Ungebeizte Wolle färbt er in schönen blaugrünen Nuancen von großer Echtheit an und zeigt ein erhebliches Egalisierungsvermögen.

In analoger Weise werden die Sulfosäuren der anderen oben erwähnten Farbstoffe hergestellt. Die Eigenschaften einiger Repräsentanten dieser Körperklasse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Sulfosäure aus:	Lösung in			Färbung auf ungebeizter Wolle
	Wasser	konz. Schwefelsäure	konz. Salzsäure	
1·4-Methylamidoanilidoanthrachinon	blau	blau	kirschrot	blau
1·4-Methylamidoorthotoluidoanthrachinon	blau	violett	gelbrot	grünblau
1·4-Methylamido-p-toluidoanthrachinon	grünlichblau	grünblau	fuchsinrot	grünblau
1·4-Methylamidobenzididoanthrachinon	grün	grünblau	fuchsinrot	grün
sym. 1·5-Dimethyldiamido-4·8-di-p-toluidoanthrachinon	grün	violett	violett	grün
sym. 1·8-Dimethyldiamido-4·5-di-p-toluidoanthrachinon	blaugrün	violett	blau	grün

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Anspruch 2 des Patents 107730 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die nach dem Ver-

fahren des Patentes 159129 (Zusatz zu Patent 107730) erhältlichen wasserunlöslichen Produkte mit sulfierenden Agentien behandelt.

No. 165139. (F. 14007.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Vom 7. April 1901.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Läßt man auf die nach dem Verfahren des Patentes 156759 erhältlichen Nitroderivate alkylierter Amidoanthrachinone primäre aroma-

tische Amine einwirken, so findet ein Austausch der Nitrogruppe durch den betreffenden Alkylaminrest statt. Sind mehrere Nitrogruppen

vorhanden, so können dieselben sukzessive ersetzt werden (vergl. auch Patent 126542), wobei verschiedenartige Amine zur Anwendung gelangen können.

Man gelangt so zu Verbindungen, welche je nach der relativen Stellung der Alkylaminogruppe zur Alkylamingruppe rot, blau bis grün gefärbt sind (vergl. Patent 127458).

Diese Verbindungen sind identisch mit denjenigen, welche man erhält durch Kondensation der die Substituenten in gleicher Stellung enthaltenden Halogenderivate der Alkylamidoanthrachinone (vergl. die Patente 139581 und 159129). Auch ist durch das Patent 139581 die Kondensation aromatischer Amine mit gewissen Nitroalkylamidoanthrachinonen, welche nach anderem Verfahren als dem des Patentes 156759 damals schon zugänglich waren, bereits geschützt.

Das Nachfolgende wird sich demgemäß auf die Beschreibung von Ausführungsformen des Verfahrens des Patentes 139581 beschränken, welche auf der Anwendung der bisher noch nicht benutzten, jetzt nach dem Verfahren der Patentschrift 156759 erhältlichen Nitroalkylamidoanthrachinonen beruhen.

Beispiel 1.

10 kg 1·4-Nitromethylamidoanthrachinon werden mit 100 kg p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die allmählich grünblau gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Man läßt auf etwa 70° abkühlen, vermischt mit dem gleichen Volumen Holzgeist und läßt etwa 24 Stunden stehen, wobei sich der gebildete Farbstoff kristallisiert ausscheidet. Er ist identisch mit dem nach Beispiel 1 des Patentes 159129 erhältlichen und dort beschriebenen Produkte (1·4-p-Toluidinmonomethylamidoanthrachinon).

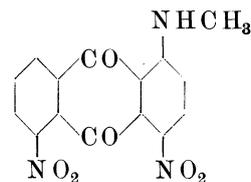
Beispiel 2.

10 kg des p-Dinitroderivates des symmetrischen 1·5-Dimethylamidoanthrachinons (Beispiel 2 der Patentschrift 156759) werden mit 100 kg p-Toluidin so lange zum Sieden erhitzt, bis die grün gewordene Schmelze ihre Farbe bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht, wie im Beispiel 1 angegeben. Der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem nach Beispiel 3 des Patentes 159129 erhältlichen Produkte.

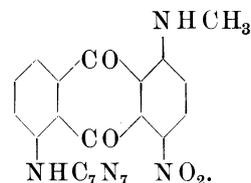
Die Bildung des Farbstoffes erfolgt in zwei Phasen, indem zuerst unter Bildung eines blauen Farbstoffes bloß eine Nitrogruppe substituiert wird. Eine solche partielle Substitution von Nitrogruppen erläutern wir in folgenden Beispielen:

Beispiel 3.

10 kg 4·5-Dinitro-1-methylamidoanthrachinon



(durch Nitrieren von 5·1-Nitromethylamidoanthrachinon erhältlich, vergl. Beispiel 4 des Patentes 156759) werden mit 100 kg p-Toluidin auf 160° nur so lange erhitzt, bis die Schmelze eine violette Farbe angenommen hat. Der in mehrfach beschriebener Weise durch Mischen der Schmelze mit Methyl- oder Äthylalkohol isolierte, ziemlich schwer lösliche Farbstoff kann durch Kristallisieren aus heißem Pyridin völlig rein in Form dunkelvioletter Kristalle erhalten werden. Er ist durch Ersatz bloß einer Nitrogruppe entstanden und besitzt sehr wahrscheinlich folgende Konstitution:

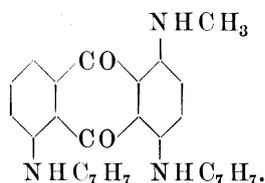


Er ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich in Chloroform und Pyridin mit violetter Farbe, unlöslich in Salzsäure. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen graublau.

Die in der Verbindung noch erhaltene Nitrogruppe kann durch die Amidogruppe (durch Reduktion) durch Alkylamin- und Arylaminreste ersetzt werden, wodurch eine große Zahl neuer, blauer bis grünblauer Farbstoffe erhalten werden können (vergl. auch folgendes Beispiel).

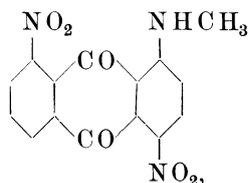
Beispiel 4.

Steigert man in Beispiel 2 die Temperatur bis zum Siedepunkt des p-Toluidins und erhitzt so lange, bis die Farbe der Schmelze grünblau geworden ist und sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert, oder unterwirft man der gleichen Behandlung den nach Beispiel 3 erhaltenen rotvioletten Farbstoff, so erhält man unter Ersatz beider Nitrogruppen durch den p-Toluidinrest das 1-Methylamido-4·5-di-p-toluidioanthrachinon

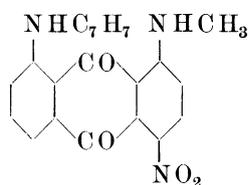


Der in üblicher Weise isolierte Farbstoff kristallisiert aus Pyridin + Methylalkohol in dunkelblauen Kristallen mit Metallglanz, die sich in Chloroform und Pyridin mit grünblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe lösen. Letztere Lösung wird beim Erwärmen violettrot, indem eine Sulfosäure entsteht, welche gebeizte oder ungebeizte Wolle in grünblauen Nuancen anfärbt.

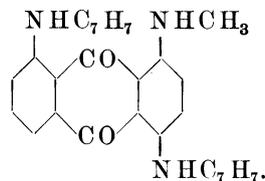
Ersetzt man in den Beispielen 3 und 4 das daselbst verwendete Dinitroderivat durch die isomere, durch Nitrieren von 1·8-Nitromethylamidoanthrachinon (vergl. Beispiel 4 des Patentes 156759) erhaltliche Verbindung



so erhält man ganz ähnliche Farbstoffe, nämlich ein rotviolettes Monoarylidoderivat



und ein grünblaues Diarylidoderivat



Die Bildung des grünblauen Diarylidoderivates erfolgt leichter und rascher als bei dem isomeren Falle des Beispiels 4.

Beispiel 5.

10 kg des nach Beispiel 7 des Patentes 156759 durch starkes Nitrieren von α -Monomethylamidoanthrachinon erhaltlichen Dinitroderivates werden mit 100 kg p-Toluidin erhitzt, bis die Schmelze eine rein grüne Farbe angenommen hat. Durch Zusatz von Alkohol scheidet sich der durch Ersatz der in p-Stellung befindlichen Nitrogruppe gebildete Farbstoff in langen, dunkelgrünen Nadeln ab, welche in organischen Lösungsmitteln mit rein grüner, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich sind.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 139581 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Arylidderivaten der Alkylamidoanthrachinone, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 156759 erhaltlichen Nitroderivate der Alkylamidoanthrachinone und deren Derivate mit primären aromatischen Aminen kondensiert.

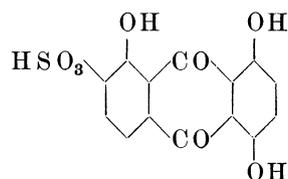
No. 166433. (F. 19328.) Kl. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe.

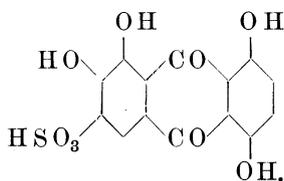
Vom 24. September 1904.

Ausgelegt den 7. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Wie in der Patentschrift 165860 näher erläutert wird, entstehen beim Sulfieren von 1·4·5-Trioxyanthrachinon, sowie von Alizarinbordeaux bei Gegenwart von Borsäure neue einheitliche Sulfosäuren, deren Konstitution sehr wahrscheinlich die folgende ist:



und



Diese Sulfosäuren sind dadurch ausgezeichnet, daß sie sich mit aromatischen Aminen leicht zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen. Hierbei bleibt die Sulfogruppe erhalten, und man erhält daher direkt zum Färben und Drucken geeignete Farbstoffe. Dieselben sind isomer mit den Farbstoffen, welche man erhält durch Monosulfieren nach den üblichen Methoden der grünen Kondensationsprodukte von 1·4·5-Trioxyanthraquinon oder Alizarinbordeaux mit aromatischen Aminen. Letztere Farbstoffe enthalten die Sulfogruppe im Arylidorest, während die neuen Farbstoffe im Anthrachinonkern sulfiert sind. In technischer Beziehung unterscheiden sich diese von jenen vorteilhaft dadurch, daß sie etwas gelbstichigere Nuancen geben und daß ihre im Druck auf Baumwolle erzeugten Chromlacke seifenechter sind.

Das Verfahren zur Darstellung der neuen Farbstoffsulfosäuren ist analog demjenigen des Patentes 86150 und seiner Zusatzpatente 91149 und 91150. Man kann demgemäß die erwähnten Oxyanthrachinonsulfosäuren an und für sich, oder deren Leukoderivate, oder die Oxyanthrachinonsulfosäuren unter Zusatz eines Reduktionsmittels mit Aminen kondensieren, wobei nach Beendigung der Kondensation event. noch vorhandene Leukoverbindungen der Kondensationsprodukte in der Schmelze oxydiert werden, beispielsweise durch Zutritt des Luftsauerstoffs (vergl. Patentschrift 91150).

Beispiel:

In 100 kg geschmolzenes p-Toluidin trägt man unter Rühren 10 kg Zinnchlorür, 10 kg 1·4·5-Trioxyanthraquinonmonosulfosäure (p-

Toluidinsalz) und 5 kg kristallisierte Borsäure ein. Man erwärmt nun unter Luftzutritt auf 100 bis 120° so lange, bis die Schmelze eine grüne Farbe angenommen hat, die sich bei längerem Erhitzen nicht weiter ändert. Man läßt dann auf 70° abkühlen und versetzt mit Methylalkohol, wobei sich der Farbstoff (als p-Toluidinsalz) in schönen Kristallen abscheidet. Dieselben werden abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und in bekannter Weise in das Natronsalz übergeführt. Letzteres ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heißem Wasser löslich. Auf ungebeizter oder chromierter Wolle erhält man sehr echt grüngelbe Nuancen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettblau. In allen Eigenschaften und Reaktionen ist der Farbstoff identisch mit demjenigen, welchen man nach Beispiel 1 der französischen Patentschrift 353549 durch Sulfieren von α -Oxychinizarin grün bei Gegenwart von Borsäure erhält.

In analoger Weise werden die Kondensationsprodukte mit anderen Aminen, sowie die Kondensationsprodukte der Alizarinbordeaux-sulfosäure mit Aminen dargestellt. Bei Anwendung von letzterer Sulfosäure ist es zweckmäßig, die doppelte Menge Zinnchlorür anzuwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man gemäß dem Verfahren des Patentes 86150 und seiner Zusätze 91149 und 91150 die durch Sulfieren bei Gegenwart von Borsäure erhältlichen Sulfosäuren des 1·4·5-Trioxyanthraquinons und des Alizarinbordeaux mit primären Arylaminen kondensiert.

A. P. 812599, 812684 vom 8. September 1905. 8-Oxychinizarin grün-7-mono- und -disulfosäuren R. Schmidt und K. Thun (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 354076 vom 28. April 1905.

No. 165140. (F. 18761.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthrazenreihe.

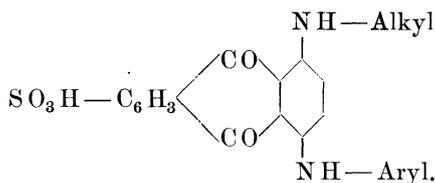
Vom 13. April 1904.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Durch die Patentschrift 125666 ist unter anderem die Darstellung blauer Anthrazenfarbstoffe durch Kondensation der p-Amidooxyanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen be-

kannt. Wendet man dieses Verfahren speziell auf die 1-Monoalkylamido-4-oxyanthrachinon-6-sulfosäure (erhältlich nach Patent 155440) an, so erhält man analog dem Verfahren des

Patentes 125666 unter Austausch der Hydroxylgruppe gegen die Arylidogruppe Sulfosäuren der p-Arylidoalkylidoanthrachinone, welche die folgende Konstitution besitzen:



Diese Farbstoff-sulfosäuren unterscheiden sich sowohl von den durch Sulfieren der genannten Arylidoalkylidoanthrachinone erhältlichen, die Sulfogruppe in der Seitenkette enthaltenden Produkten als auch von den Farbstoffen des genannten Patentes 125666 durch eine grünere Nuance. Vor den Produkten des letztgenannten Patentes besitzen sie außerdem noch den Vorzug einer erheblich größeren Säureechtheit.

Die Klarheit und Schönheit der vermittelt dieser Farbstoffe erhältlichen Farbtöne, ihr

gutes Egalisierungsvermögen, sowie die hervorragenden Echtheitseigenschaften verleihen diesen Produkten eine sehr erhebliche technische Bedeutung als saure Wollfarbstoffe.

10 kg 1·4-Methylamidooxyanthrachinon-6-sulfosäure werden mit 100 kg p-Toluidin und 5 kg Borsäure auf 120 bis 125° erwärmt, bis eine in Pyridin gelöste Probe eine schön grünblaue Farbe zeigt. Man gießt nun in heiße verdünnte Salzsäure, filtriert, wäscht aus, trocknet und kristallisiert das so erhaltene Produkt aus Anilin um. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in heißem Wasser grünblau, in konzentrierter Schwefelsäure blau, in Eisessig und Pyridin grünblau; ungebeizte Wolle wird in klaren grünblauen Tönen angefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man 1·4·6-Alkylidooxyanthrachinon-sulfosäuren mit aromatischen Aminen kondensiert.

No. 170113. (F. 19327.) Kl. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

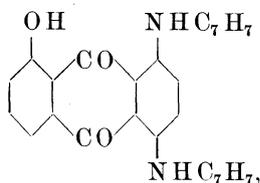
Verfahren zur Darstellung grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Vom 24. September 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 5. März 1905.

Sulfiert man die Arylidoanthrachinone in üblicher Weise (vergl. z. B. Patent 84509), so treten die Sulfogruppen in den Arylidorest ein. So erhält man z. B. aus Chinizarin grün je nach dem Grade der Sulfierung eine Mono- und eine Disulfosäure, welche die Sulfogruppen ausschließlich in den p-Toluidinkernen enthalten, denn bei der Spaltung durch Reduktion (s. amerikanische Patentschriften 599426 und 599427) wird aus beiden Sulfosäuren Chinizarinhydrat gebildet.

Ähnlich verhält sich das 1·4-Di-p-toluidio-5-oxyanthrachinon



welches der Kürze halber als α -Oxychinizarin grün bezeichnet wird. Bei schwachem Sulfieren

(z. B. mit Schwefelsäuremonohydrat) entsteht eine verhältnismäßig schwer lösliche Monosulfosäure, bei stärkerem Sulfieren (z. B. mit 5 prozentigem Oleum) erhält man eine Disulfosäure, die so leicht löslich ist, daß sie sich in üblicher Weise durch Aussalzen mit Kochsalz nicht isolieren läßt. Daß in diesen Sulfosäuren die Sulfogruppen in den p-Toluidinresten sich befinden, wurde in ähnlicher Weise wie bei den oben erwähnten Sulfosäuren des Chinizarin grüns nachgewiesen.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man α -Oxychinizarin grün in Gegenwart von Borsäure sulfiert, zunächst keine Sulfierung des Toluidinrestes stattfindet, sondern eine Sulfogruppe ganz glatt in den Anthrachinonkern eintritt. Im Hinblick auf die bekannten Tatsachen, daß die Einführung von Sulfogruppen in den Anthrachinonkern verhältnismäßig nur schwer erfolgt und z. B. bei Oxyanthrachinonen durch Anwesenheit von Borsäure noch erschwert wird und daß ferner Arylidoanthrachinone leicht, aber mit Eintritt der Sulfogruppe in den Arylidorest sulfiert werden, ist obige Beobachtung

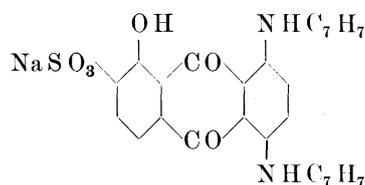
im höchsten Grade überraschend und ganz entgegengesetzt dem Resultat, welches nach den erwähnten Erfahrungen erwartet werden konnte. Ganz unerwartet und den bisherigen Erfahrungen entgegenstehend war ferner auch die Beobachtung, daß dieser Eintritt einer Sulfo-Gruppe in den Anthrachinonkern schon ganz glatt bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abwesenheit von freiem Schwefelsäureanhydrid erfolgt.

Durch weiteres Sulfieren dieser kernsulfurierten Monosulfosäure des α -Oxychinizarin grüns treten dann auch Sulfo-Gruppen in den p-Toluidinrest ein. Man erhält so glatt und bequem eine leicht lösliche Sulfosäure (wahrscheinlich Disulfosäure), welche sich von der eingangs erwähnten leicht löslichen Disulfosäure, welche beide Sulfo-Gruppen in den Seitenketten enthält, dadurch unterscheidet, daß sie aus ihren Lösungen durch Kochsalz leicht abgeschieden werden kann.

In technischer Beziehung unterscheiden sich diese neuen Sulfosäuren, welche eine Sulfosäure im Anthrachinonkern enthalten, von den nur in der Seitenkette sulfurierten Farbstoffen dadurch, daß sie etwas gelbstichigere, zum Teil auch klarere Nuancen besitzen und besser zum Baumwolldruck geeignet sind. Auch in fabrikatorischer Hinsicht bietet die Darstellung der neuen Sulfosäure einen Vorteil, indem es sehr leicht gelingt, die einzelnen Sulfosäuren für sich direkt ganz rein herzustellen.

Beispiel 1.

In 200 kg Oleum von 20 pCt Anhydridgehalt werden unter Rühren 15 kg kristallisierte Borsäure eingetragen. Wenn die Borsäure gelöst und das freie Anhydrid verschwunden ist, kühlt man auf 30° ab und trägt unter Rühren 20 kg α -Oxychinizarin grün ein. Nach erfolgter Lösung läßt man bei 30 bis 40° so lange rühren, bis eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von 10 bis 20 pCt Pyridin eine ganz klare Lösung gibt. Man gießt hierauf in 3000 l Wasser, wobei sich die in verdünnten Säuren fast ganz unlösliche Monosulfosäure abscheidet. Dieselbe wird abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und durch Auflösen in viel kochendem Wasser und Versetzen mit Kochsalzlösung in das Natriumsalz übergeführt. Letzteres ist in kochsalzhaltigem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich sofort ab. Das so erhaltene Natronsalz, von der wahrscheinlichen Konstitution



ist in heißem Wasser schwer, leichter in verdünnter Essigsäure löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettblau, wodurch sie sich von den übrigen Sulfosäuren des α -Oxychinizarin grüns unterscheidet, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure grünblau bis blaugrün lösen. Die Färbungen auf ungebeizter oder chromierter Wolle sind gelbstichiger als die der anderen Sulfosäuren. Der im Baumwolldruck damit erzeugte Chromlack zeichnet sich durch große Seifenechtheit aus.

Beispiel 2.

20 kg α -Oxychinizarin grün werden, wie in Beispiel 1 angegeben, in die Monosulfosäure verwandelt. Dann läßt man zur Sulfierungsschmelze langsam 80 kg 40 prozentiges Oleum zufließen und rührt bei 30 bis 50° so lange, bis eine Probe sich in kaltem Wasser leicht und vollkommen auflöst. Man gießt dann in 300 l Eiswasser und scheidet aus der erhaltenen Lösung die neue Sulfosäure (wahrscheinlich eine Disulfosäure mit einer Sulfo-Gruppe im Anthrachinonkern und einer in einem p-Toluidinrest) durch Kochsalz ab. Man erhält so einen dunkelgrünen kristallinischen Niederschlag, der abfiltriert und mit 10 prozentiger Kochsalzlösung gewaschen wird. Diese leicht lösliche Sulfosäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe und liefert in Färbung und Druck außerordentlich reine gelbgrüne Nuancen.

Analog dem oben speziell angewendeten 1·4-Di-p-toluido-5-oxyanthrachinon verhalten sich die entsprechenden anderen Arylidoderivate.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der 1·4-Diarylido-5-oxyanthrachinone, welche Sulfo-Gruppen im Anthrachinonkern enthalten, darin bestehend, daß man 1·4-Diarylido-5-oxyanthrachinone bei Gegenwart von Borsäure sulfuriert.

Fr. P. 353549 vom 19. April 1905.

No. 172575. (F. 19809.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 12. Februar 1905.

Ausgelegt den 22. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Durch Behandeln von Nitroanthrachinonen mit Alkalisulhydraten entstehen bekanntlich glatt die entsprechenden Amidoverbindungen (vergl. Annalen 160, S. 149, und Annalen 166, S. 149). Ebenso glatt geht die Reduktion vor sich bei Anwendung alkalischer Lösungen von Schwefelalkalien.

Verschmilzt man hingegen Dinitroanthrachinon mit Alkalipolysulfiden, so erhält man nach Patentschrift 91508 schwarze Schwefel-
farbstoffe.

Behandelt man Dinitroanthrarufindisulfosäure in alkalischer Lösung mit Schwefelalkalien, z. B. Schwefelnatrium, so erhält man, analog wie bei den Nitroanthrachinonen, durch Reduktion glatt Diamidoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B, vergl. Patentschrift 96364).

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, wenn man die erwähnte Nitrosulfosäure in neutraler Lösung mit Schwefelalkalien behandelt, neben dem normalen Reduktionsprodukt ein neuer Körper von bemerkenswerten Eigenschaften entsteht. In überwiegender Menge oder fast ausschließlich entsteht die neue Verbindung, wenn man die erwähnte Nitrosulfosäure statt mit Schwefelalkalien mit Sulhydraten behandelt.

Das neue Produkt ist von dem durch normale Reduktion erhältlichen Farbstoff scharf verschieden. Es färbt beispielsweise ungebeizte Wolle in saurem Bade in sehr reinen blaugrünen Nuancen an, welche namentlich auch bei künstlichem Lichte sehr rein erscheinen, während die Diamidoanthrarufindisulfosäure blaue Nuancen mit rötlichem Stich liefert.

Über die Natur des neuen Produktes können zurzeit bestimmte Angaben nicht ge-

macht werden. Es ist jedoch festgestellt worden, daß es sich nicht etwa um ein partielles Reduktionsprodukt der Dinitrodisulfosäure (wie z. B. Hydroxylamin- oder Nitroamidoderivat) handelt, da es bis jetzt nicht gelungen ist, das neue Produkt durch weitere Reduktion in Alizarinsaphirol B überzuführen.

Das Verfahren hat mit demjenigen des Patentes 119228 nichts gemein, da nach diesem durch Anwendung eines Überschusses an Schwefelalkalien eine normale Reduktion der Dinitrodisulfosäure nebst Abspaltung einer Sulfo-
gruppe stattfindet.

Beispiel 1.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium $C_{14}H_2O_2(NO_2)_2(OH)_2(SO_3Na)_2$ werden in 500 l heißem Wasser gelöst; unter beständigem Umrühren läßt man hierzu bei 75° eine Lösung von 20 kg kristallisiertem Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) in 100 l Wasser einlaufen. Die Lösung wird erst mißfarbig, dann blau, und bald beginnt der neue Körper sich in feinen grünblauen Nadeln abzuscheiden. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, filtriert man ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach. Man erhält so den neuen Farbstoff in großer Reinheit, während mitentstandene Diamidoanthrarufindisulfosäure in Lösung bleibt. Unter Zuhilfenahme des in verdünnter Natronlauge schwer löslichen Natronsalzes kann der Farbstoff eventuell noch weiter gereinigt werden. Die Eigenschaften des neuen Produktes sind in folgender Tabelle denjenigen der Diamidoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B) gegenübergestellt.

	Neuer Farbstoff	Diamidoanthrarufindisulfosäure
Lösung in heißem, schwach angesäuertem Wasser	grünblau, fast grün	rötlichblau
Wäßrige Lösung auf Zusatz von rauchender Salzsäure	unverändert	wird mißfarbig und heller, Abscheidung der Farbstoff-sulfosäure
Wäßrige Lösung auf Zusatz von Natronlauge	Abscheidung eines grünen, schwer löslichen Natriumsalzes	fast unverändert

	Neuer Farbstoff	Diamidoanthrarufin- disulfosäure
Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	orangerot	hellgelb
Lösung in konzentrierter Schwefelsäure + Borsäure	violettrot, kein scharfes Spektrum	grünblau, scharfes Spektrum
Färbung auf ungebeizter Wolle	grün	blau
Färbung auf chromierter Wolle	gelbgrün	grünblau.

Beispiel 2.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst und bei 80° unter Rühren 40 l einer 13-prozentigen Natriumsulphydratlösung, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, zulaufen gelassen. Unter Blaufärbung der Flüssigkeit findet bald eine reichliche Abscheidung des neuen Farbstoffes in Form feiner Kristalle statt. Dieselben werden abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis keine mitentstandene Diamidoanthrarufindisulfosäure mehr in Lösung geht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blaugrünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler Lösung mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten behandelt.

A. P. 826750 vom 23. Dezember 1905, R. Schmidt (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 20359 vom 9. Oktober 1905. Fr. P. 358271 vom 4. Oktober 1905.

No. 178840. (F. 19878.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 172575 vom 12. Februar 1905.

Vom 25. Februar 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Der in der Patentschrift 172575 beschriebene grüne Farbstoff entsteht auch, wenn man auf Dinitroanthrarufindisulfosäure Thioschwefelsäure oder ihre Salze einwirken läßt. Erwärmt man z. B. eine schwach essigsäure Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Natriumthiosulfat, so wird die Lösung erst rot, dann violett und schließlich grünblau, wobei sich feine Kristallnadeln des grünen Farbstoffes abscheiden. Die Reaktion kann noch wesentlich befördert werden, wenn man zum Reaktionsgemisch ein Sulfid zusetzt, wahrscheinlich infolge der bekannten Tatsache, daß die freie Thioschwefelsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Sulfiten beständiger ist und sich weniger leicht unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Man kann den grünen Farbstoff auch durch Erwärmen von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Natriumthiosulfat in neutraler Lösung

erhalten; hierbei entsteht zuweilen nebenher etwas durch normale Reduktion gebildete Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B).

Aus der eben geschilderten, sowie aus der in der vorerwähnten Patentschrift beschriebenen Darstellungsweise des grünen Farbstoffes kann man schließen, daß seine Bildung auf einem Reduktionsvorgang unter gleichzeitigem Eintritt von Schwefel in das Molekül beruht.

Auch bei der Einwirkung von Thioschwefelsäure entsteht ein mit roter Farbe lösliches Zwischenprodukt, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem in der Patentschrift 176955 beschriebenen Produkte.

Beispiel 1.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natron, 500 l Wasser und 40 kg Natriumthiosulfat

werden etwa 24 Stunden auf 90 bis 100° erwärmt, bis die anfangs gelbe Lösung grünblau geworden ist und eine reichliche Ausscheidung des gebildeten Farbstoffes stattgefunden hat. Man filtriert nun den Niederschlag ab, wäscht mit etwas kaltem Wasser aus, löst den Niederschlag wieder in heißem Wasser und versetzt mit verdünnter Natronlauge, wodurch der grüne Farbstoff in reiner Form ausgeschieden wird.

Beispiel 2.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium, 500 l Wasser, 14 kg Natriumthiosulfat, 20 kg neutrales Natriumsulfit und 60 kg Eisessig werden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit wird rasch rot, dann violett und schließlich grünblau. Gleichzeitig scheidet sich der Farbstoff in feinen Kristallnadeln ab. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt und sich die Farbe der Flüssigkeit bei weiterem Kochen nicht mehr ändert, läßt man auf 50° abkühlen, filtriert den abgeschiedenen

Farbstoff ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser aus.

Beispiel 3.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natron, 500 l Wasser, 40 kg Natriumthiosulfat und 40 kg Ameisensäure werden etwa 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Wenn sich eine genügende Menge des grünen Farbstoffes ausgeschieden hat, filtriert man ab und reinigt den Niederschlag, wie in Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 172575 zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man Dinitroanthrarufindisulfosäure statt mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten hier mit Thioschwefelsäure oder deren Salzen in neutraler oder saurer Lösung mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure oder deren Salzen behandelt.

No. 179671. (F. 19822.) Kl. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 172575 vom 12. Februar 1905.

Vom 16. Februar 1905.

Ausgelegt den 13. August 1906. — Erteilt den 12. November 1906.

Behandelt man das in der Patentschrift 176955 beschriebene Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelalkalien oder Sulfhydraten, so entsteht glatt und in guter Ausbeute der in der Patentschrift 172575 beschriebene grüne Farbstoff.

Beispiel 1.

Das gemäß den Beispielen der Patentschrift 176955 aus 10 kg dinitroanthrarufindisulfosaurem Natron erhaltene Umwandlungsprodukt wird in 400 l Wasser zerteilt und mit einer Lösung von 20 kg kristallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade; die Flüssigkeit färbt sich erst blau, dann grün, und bald beginnt sich der grüne Farbstoff kristallinisch abzuscheiden. Wenn dessen Menge nicht mehr zunimmt, filtriert man ihn ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach.

Es ist selbstverständlich nicht notwendig, das in Beispiel 1 verwendete Umwandlungs-

produkt erst in fester Form zu isolieren, man kann vielmehr auch die nach den Beispielen der Patentschrift 176955 erhaltenen Lösungen direkt mit Schwefelnatrium versetzen und dann so lange erwärmen, bis die Bildung des grünen Farbstoffes vollendet ist.

Man kann ferner auch eine Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit einer zur Entwicklung der nötigen Menge Schwefelwasserstoff erforderlichen Menge Säure versetzen und dann langsam eine Lösung eines Schwefelalkali oder Sulfhydrates zufließen lassen, dessen Menge so bemessen ist, daß nach Abstumpfen der Säure der verbleibende Überschuß genügt, um das in der ersten Phase des Prozesses gebildete „Umwandlungsprodukt“ in den grünen Farbstoff überzuführen.

Beispiel 2.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst, 5 kg Eisessig zugegeben und dann unter Rühren bei etwa 75° durch ein bis zum Boden des

Gefäßes reichendes Rohr eine Lösung von 25 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in 100 l Wasser langsam zufließen gelassen. Im ersten Stadium der Reaktion, solange die Flüssigkeit noch sauer ist, wird durch den entwickelten Schwefelwasserstoff das in der Patentschrift 176955 beschriebene „Umwandlungsprodukt“ gebildet, welches in der zweiten Phase, nachdem die Säure abgestumpft ist, durch das überschüssige Schwefelnatrium in den grünen Farbstoff übergeführt wird.

Patent-Ansprüche:

1. Weitere Ausbildung des durch das Patent 172575 geschützten Verfahrens zur Dar-

stellung eines grünen Farbstoffes der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man die dort verwendete Dinitroanthrarufindisulfosäure hier durch das gemäß Patent 176955 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhaltliche Umwandlungsprodukt ersetzt.

2. Besondere Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Darstellung des Umwandlungsproduktes und dessen Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigt, indem man eine angesäuerte Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten im Überschuß behandelt.

No. 180016. (F. 19834.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Zusatz-Patente 179671 des Patentes 172575 vom 16. Februar 1905.

Vom 18. Februar 1905.

Ausgelegt den 6. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

In der Patentschrift 179671 (Zusatz zum Patent 172575) ist gezeigt worden, daß das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung erhaltene Umwandlungsprodukt durch Behandeln mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten in den grünen Farbstoff des Patentes 172575 übergeführt werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß die Überführung in den grünen Farbstoff auch durch weitere Behandlung des Umwandlungsproduktes mit freiem Schwefelwasserstoff in neutraler oder saurer Lösung bewirkt werden kann. Man kann daher zweckmäßig die Darstellung des Umwandlungsproduktes und seine Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigen.

Beispiel:

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst, 10 kg 50 prozentige Essigsäure zugesetzt und bei 75 bis 80° Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Unter Bildung des in der Patentschrift 176955 beschriebenen Umwandlungsproduktes wird die Flüssigkeit bald blutrot. Bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit allmählich violett und dann blau. Sobald eine reine grünlichblaue Färbung erreicht ist und eine in konzentrierte Schwefelsäure gegossene Probe auf Zusatz von Borsäure nicht

mehr die grüne Farbe des ersten Umwandlungsproduktes zeigt, sondern blaurötlich ist, unterbricht man die Schwefelwasserstoffzufuhr, erhitzt zum Kochen, filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und salzt aus der Lösung den grünen Farbstoff aus.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des in der Patentschrift 179671 (Zusatz zum Patent 172575) beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhaltliche rote Umwandlungsprodukt statt mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten hier in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Bildung des grünen Farbstoffes behandelt.
2. Spezielle Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Darstellung des roten Umwandlungsproduktes und seine Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen zusammenhängenden Operation vereinigt, indem man Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Bildung des grünen Farbstoffes behandelt.

No. 176955. (F. 19823.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines blauroten Farbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 16. Februar 1905.

Ausgelegt den 5. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Läßt man auf Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung Schwefelwasserstoff einwirken, so entsteht ein eigenartiges Umwandlungsprodukt. Über die chemische Natur desselben können zurzeit noch keine positiven Angaben gemacht werden. Offenbar handelt es sich nicht etwa um ein partielles Reduktionsprodukt der Dinitroanthrarufindisulfosäure, da es bisher noch nicht gelungen ist, das neue Produkt durch Reduktion in Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B) überzuführen. Beim Erwärmen mit Schwefelnatrium geht es glatt in den in der Patentschrift 172575 beschriebenen grünen Farbstoff über.

Beispiel 1.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst, 5 kg Eisessig zugegeben und nun bei etwa 75 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Lösung eine blutrote bis bläulichrote Farbe angenommen hat und ein in konzentrierter Schwefelsäure gegebener Tropfen eine bläulichrote Lösung gibt, welche auf Zusatz von Borsäure grün wird. Man filtriert dann von etwa abgeschiedenem Schwefel ab und versetzt die heiße Flüssigkeit mit Chlorkaliumlösung, worauf sich der neue Körper bald in violettroten kleinen Kristallen abscheidet, welche event. durch nochmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorkalium gereinigt werden können.

Die so erhaltene neue Verbindung ist in Wasser mit himbeerroter Farbe löslich, welche durch Natronlauge in ein stumpfes Violett übergeht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaurötlich und wird durch Borsäure grün. Letztere Lösung zeigt im Spektrum eine Auslöschung des äußersten Rot. Auf ungebeizter Wolle gibt der Körper in saurem Bade blaurote Färbungen, welche durch Zusatz von Zinnchlorür zum Färbegabe schön blau werden. Die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, das hierbei kein Alizarinsaphirol B entstanden ist.

In obigem Beispiel kann, ohne sonst etwas daran zu ändern, die Essigsäure durch Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure usw. oder durch Borsäure, Phosphorsäure ersetzt

werden. Man kann ferner auch in neutraler Lösung arbeiten.

Beispiel 2.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 600 l heißem Wasser gelöst und durch diese Lösung bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Lösung eine blutrote bis bläulichrote Farbe angenommen hat. Die Isolierung des Produktes geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium und 10 kg Borsäure werden in 600 l heißem Wasser gelöst und durch diese Lösung bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit blutrot bis blaurötlich geworden ist. Die Isolierung des Produktes geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Statt wie in obigen Beispielen mit fertig gebildetem Schwefelwasserstoff zu arbeiten, kann man selbstverständlich den Schwefelwasserstoff auch in der Reaktionsflüssigkeit selbst entwickeln, indem man z. B. in die sauer gehaltene Lösung der Dinitrosulfosäure eine Lösung eines Schwefelalkali oder Sulhydrates einlaufen läßt.

Beispiel 4.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 600 l heißem Wasser gelöst mit 10 kg Ameisensäure versetzt und nach gutem Umrühren bei einer Temperatur von 70 bis 90° einer Lösung von 9 kg Schwefelnatrium in etwa 100 l Wasser durch ein bis zum Boden des Gefäßes reichendes Rohr langsam zugegeben. Die Isolierung des Produktes geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauroten Farbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt.

No. 176641. (F. 19833.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 18. Februar 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

In der französischen Patentschrift 358271, Beispiel 3, ist gezeigt worden, daß das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure entstehende rote Umwandlungsprodukt durch weitere Behandlung mit Schwefelwasserstoff in neutraler oder saurer Lösung in den grünen Farbstoff des Patents 172575 übergeht.

Läßt man nun bei diesem Verfahren (siehe das Beispiel 3 der eingangs erwähnten französischen Patentschrift) die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs noch länger andauern, so beobachtet man, daß die grünblaue Farbe der Lösung wieder in Rotblau und schließlich in Rotviolett übergeht. Die nähere Untersuchung hat ergeben, daß sich hierbei offenbar eine lockere Verbindung des grünen Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff bildet. Diese Verbindung, welche kurz „Additionsprodukt“ genannt werden mag, wird auch gebildet, wenn man den isolierten grünen Farbstoff in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Umgekehrt geht das Additionsprodukt wieder leicht in den grünen Farbstoff über, z. B. durch längeres Erhitzen mit Wasser oder fast momentan durch Erwärmen mit Alkalien.

Zur Darstellung dieses Additionsproduktes kann man, wie schon erwähnt, von dem isolierten grünen Farbstoff ausgehen oder von dem in der Patentschrift 176955 beschriebenen, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure erhaltenen roten Umwandlungsprodukte oder sehr zweckmäßig direkt von den Salzen der Dinitroanthrarufindisulfosäure selbst. Es bildet zurzeit das letzte Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff aus dieser Nitrosulfosäure.

Beispiel 1.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst, 10 kg 50prozentige Essigsäure zugegeben und nun bei 70 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett wird. Man filtriert dann von abgeschiedenem Schwefel ab und salzt aus der Lösung das Additionsprodukt durch Chlorkalium aus.

Man erhält so einen violetten kristallinen Niederschlag, der sich in Wasser mit violetter Farbe löst. Durch Zusatz von Soda, Ammoniak usw. wird die Lösung rötlichblau

und geht allmählich beim Stehen, sofort beim Erwärmen, in Grün über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Additionsprodukt mit violetter Farbe, welche durch Zusatz von Borsäure blauer wird. Auf ungebeizter Wolle erhält man in saurem Bade blauviolette Nuancen, welche bei längerem Kochen langsam grüner werden offenbar infolge Bildung des grünen Farbstoffs.

In obigem Beispiel kann bei sonst gleichbleibenden Bedingungen die Essigsäure durch Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Benzoesäure usw. oder durch Borsäure ersetzt werden, oder man kann in neutraler Lösung arbeiten.

Beispiel 2.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 600 bis 700 l heißem Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 50 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett geworden ist. Die Isolierung des Farbstoffs geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium und 10 kg Borsäure werden in 600 l heißem Wasser gelöst und bei 50 bis 75° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung durch Rot und Grünblau schließlich rotviolett wird. Die Isolierung des Produktes geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffs der Anthrazenreihe, der beim Erwärmen, besonders in alkalischer Lösung leicht in den grünen Farbstoff des Patents 172575 übergeht, darin bestehend, daß man den grünen Farbstoff des Patentes 172575 oder das in der Patentschrift 176955 beschriebene Umwandlungsprodukt oder endlich Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff im Überschuß behandelt.

No. 179608. (F. 19831.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 18. Februar 1905.

Ausgelegt den 16. August 1906. — Erteilt den 12. November 1906.

In der Patentschrift 176641 ist ein „Additionsprodukt“ beschrieben, welches entsteht durch erschöpfende Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure oder auf das erste Umwandlungsprodukt dieser Nitrosulfosäure mit Schwefelwasserstoff.

Dieses Additionsprodukt wird durch die verschiedensten Agentien leicht zerlegt unter Bildung des grünen Farbstoffes des Patentes 172575. Die Zerlegung kann erfolgen durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Säure, oder durch Einwirkung von Alkalien oder alkalisch reagierenden Substanzen. Da nun diese Zerlegung sehr glatt verläuft und ein sehr reines Produkt liefert, anderseits die Darstellung des Additionsproduktes eine sehr einfache Operation ist, welche nicht an die Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln gebunden ist, so stellt das Verfahren zur Darstellung des grünen Farbstoffes über das Additionsprodukt einen technisch sehr wichtigen und bequemen Weg zur Gewinnung des erwähnten wertvollen Farbstoffes dar.

Es ist hierbei nicht notwendig, das Additionsprodukt zu isolieren, man kann vielmehr in sehr vorteilhafter Weise den grünen Farbstoff in einer zusammenhängenden Operation aus der Dinitroanthrarufindisulfosäure darstellen.

Beispiel:

10 kg dinitroanthrarufindisulfosaures Natrium werden in 500 l heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 kg Eisessig bei 70 bis 80° so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis die Farbe der Lösung über Rot und Grünblau violett geworden ist. Man filtriert dann von abgeschiedenem Schwefel ab, erwärmt auf 70 bis 80° und versetzt mit Natronlauge in geringem Überschuß. Die violette Lösung wird sofort grün und der grüne Farbstoff scheidet sich als Natronsalz ab, welches abfiltriert und getrocknet wird.

Statt mittelst Natronlauge kann die Zerlegung auch mittelst Soda, Ammoniak oder anderer alkalischer Substanzen erfolgen, oder durch einfaches längeres Erhitzen der oben erwähnten violetten Lösung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man das in der Patentschrift 176641 beschriebene Additionsprodukt durch Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Säuren zerlegt.

No. 159724. (F. 18686.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Vom 23. März 1904.

Ausgelegt den 15. Dezember 1904. — Erteilt den 6. März 1905.

Läßt man auf Alizarinblau (Dioxyanthrachinonchinolin) und seine Analogen aliphatische Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd usw., in stark saurer Lösung einwirken, so entstehen neue Farbstoffe, welche in Form ihrer leicht löslichen Bisulfitverbindungen auf Baumwolle mit Chrombeizen gedruckt blaugraue bis grünlichblaue bezw. schwarze Nuancen von großer Echtheit liefern.

Das Verfahren zur Darstellung dieser neuen Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert:

Friedlaender. VIII.

Beispiel 1.

10 kg trockenes Alizarinblau werden in 150 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und hierzu unter Umrühren 8 kg einer 40 prozentigen Formaldehydlösung einlaufen gelassen, wobei man Sorge trägt, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Hierauf erwärmt man auf 70°, bis eine in Wasser gegossene Probe beim Übersättigen mit Ammoniak nicht mehr die blaue Farbe des Alizarinblau, sondern eine grüne Färbung gibt, die sich bei weiterer Einwirkung nicht mehr ändert. Man gießt dann

in Wasser, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn neutral.

Im getrockneten Zustand bildet der Farbstoff ein dunkles Pulver, das in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist. Leichter löslich ist das Produkt in heißem Pyridin mit braunroter, in heißem Anilin mit rotbrauner Farbe. Die Lösung in Ammoniak und Natronlauge ist grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit rötlichbrauner Farbe. Wie schon erwähnt, löst sich das Produkt leicht in Alkalibisulfit, mit welchen Lösungen man beim Drucken auf Baumwolle mit Chrombeizen schöne graue bis schwarze, sehr egale Nuancen erhält. Hält man die Temperatur bei der Einwirkung des Aldehyds etwas niedriger (z. B. auf etwa 30 bis 35 °), so resultieren Produkte von etwas grünstichigerer Nuance.

In analoger Weise verfährt man bei Anwendung anderer Aldehyde bzw. bei Benutzung von Analogenen des Alizarinblau, wie z. B. Oxyalizerinblau, Dioxyalizerinblau usw.

Beispiel 2.

In eine Lösung von 10 kg Monoxyalizerinblau in 150 kg konzentrierter Schwefelsäure trägt man 12 kg einer 40 prozentigen Formaldehydlösung bei 40 bis 50 ° ein. Man erwärmt nun etwa 2 bis 3 Stunden auf 70 bis 75 °, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in Ammoniak mit schmutziggrüner Farbe löst, und gießt dann in Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in dunklen Flocken abscheidet.

Die Eigenschaften der neuen Produkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Lösung in		
	konzentrierter Schwefelsäure	Natronlauge	Ammoniak
Alizarinblau + Formaldehyd	rotbraun	grün	grün
Alizarinblau + Formaldehyd bei niedriger Temperatur	gelbbraun	gelbgrün	gelbgrün
Alizarinblau + Acetaldehyd	schmutzigbraun	gelbgrün	gelbgrün
Monoxyalizerinblau + Formaldehyd	schmutzigbraun	schmutziggrün	schmutziggrün
Dioxyalizerinblau + Formaldehyd	blau	blaugrün	blaugrün

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grauer bis schwarzer Farbstoffe der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man auf Alizarinblau und seine Analogene aliphatische Aldehyde in stark saurer Lösung einwirken läßt.

A. P. 790079 vom 16. Mai 1905, R. Schmidt und Fischer (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

No. 171836. (F. 19756.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblau bzw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers.

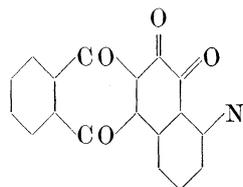
Vom 31. Januar 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Alizarinblau ist bisher bekannt, daß bei energischer Einwirkung von Salpeter-

säure völlige Aufspaltung des Anthrachinonkerns unter Bildung von Phtalsäure stattfindet (vergl. Beilstein Bd. IV, 3. Aufl., S. 462). Es

wurde nun gefunden, daß, wenn man auf Alizarinblau in neutraler oder saurer Lösung oder Suspension Oxydationsmittel einwirken läßt, zunächst leicht und glatt ein bisher unbekanntes gelbes Oxydationsprodukt entsteht, welches typischen Chinoncharakter zeigt, so z. B. durch schwache Reduktionsmittel leicht wieder in Alizarinblau, beim Behandeln mit Ammoniak in ein Alizarinblauamid übergeführt wird. Der neue Körper ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach als das Orthochinon von folgender Konstitution zu betrachten:



Derartige Orthochinone sind in der Anthrachinonreihe bis jetzt nicht bekannt geworden; die in der Patentschrift 66153 beschriebenen, sich von Polyoxyanthrachinonen ableitenden Anthradichinone sind offenbar Parachinone.

Die neue Verbindung, welche als Alizarinblauchinon bezeichnet werden kann, entsteht, wenn man Alizarinblau mit den verschiedenartigsten Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, Salpetersäure, Braunstein, Bleisuperoxyd usw., behandelt. Geschieht die Oxydation bei Gegenwart von Säuren, so erhält man manchmal lockere salzartige Verbindungen des Alizarinblauchinons mit der betreffenden Säure. Aus diesen Verbindungen kann das freie Chinon leicht, z. B. durch Zerlegen mit viel Wasser usw., gewonnen werden. Für die weitere Verarbeitung des Chinons ist aber eine derartige Zerlegung im allgemeinen nicht notwendig.

Infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit ist das Alizarinblauchinon ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung neuer Farbstoffe, von denen das Alizarinblauamid bereits oben erwähnt ist.

Beispiel 1.

50 kg 20prozentige Alizarinblaupaste werden mit 400 l Wasser angeschlämmt, 40 l rauchende Salzsäure zugegeben und nun bei einer Temperatur von 25° unter starkem Rühren 75 l einer 55 g wirksames Chlor in 1 l enthaltenden Natriumhypochloritlösung hinzuzießen gelassen. Vorübergehend entsteht eine hellgelbe Lösung, aus welcher sich das Alizarinblauchinon bald in hellgelben kleinen Kristallen in reichlicher Menge abscheidet. Die Verbindung wird abgesaugt und kann dann sofort weiter verarbeitet, z. B. der Behandlung mit Ammoniak unterworfen werden. In der Mutterlauge befindliche

kleine Mengen Alizarinblauchinon können durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden werden. Man kann die Reaktion auch bei höherer Temperatur, z. B. bei 50 bis 60°, ausführen.

Das so erhaltene Alizarinblauchinon ist in konzentrierter Salzsäure mit reingelber Farbe leicht löslich. Durch Reduktionsmittel geht es außerordentlich leicht in Alizarinblau über. Diese Reduktion findet auch schon beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit verdünnten Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur statt. In Alkohol und Eisessig ist das Produkt auch im feuchten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich und wird aus der Lösung durch Wasserzusatz kristallinisch abgeschieden. Beim Erwärmen der Lösungen findet leicht Rückbildung von Alizarinblau statt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt.

Beispiel 2.

In eine Mischung von 100 kg Salpetersäure von 42° Bé. und 80 kg Wasser werden bei einer Temperatur von 20 bis 30° und unter gutem Rühren 50 kg fein gepulvertes Alizarinblau eingetragen. Unter Entweichen von salpetrigen Dämpfen verwandelt sich das Alizarinblau fast augenblicklich in ein gelbes Oxydationsprodukt. Wenn kein unverändertes Alizarinblau mehr nachzuweisen ist, rührt man noch eine Stunde weiter, verdünnt dann mit 150 l Wasser und saugt den gelben Niederschlag ab. Dieser, der ebenfalls zur Weiterverarbeitung ohne weiteres verwendbar ist, stellt eine lockere Verbindung des Alizarinblauchinons mit Salpeter- oder salpetriger Säure dar. Beim Erhitzen mit Eisessig entweichen salpetrige Dämpfe, beim Erwärmen mit Alkohol wird die Verbindung ebenfalls zerlegt und das reine Alizarinblauchinon scheidet sich entweder sofort (bei geringen Alkoholmengen) oder beim Erkalten aus der Lösung schön kristallinisch aus.

In ganz analoger Weise findet die Darstellung des Alizarinblauchinons unter Anwendung der anderen gebräuchlichen Oxydationsmittel statt, wobei auch andere Verdünnungs- oder Lösungsmittel angewendet werden können. So kann man beispielsweise in Wasser mit Brom, in Eisessig mit Salpetersäure, in konzentrierter Schwefelsäure mit Braunstein oxydieren usw.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes des Alizarinblau bzw. von salzartigen Verbindungen jenes Körpers, darin bestehend, daß man auf Alizarinblau in neutraler oder saurer Lösung oder Suspension nur so lange Oxydationsmittel einwirken läßt, als noch ein gelbes Produkt gebildet wird.

PATENTANMELDUNG S. 18804. KL. 22 b. DR. MAX AUGUST SIEGFRIED
IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung von Anthrazenfarbstoffen.

Vom 28. November 1903.

Zurückgezogen Mai 1905.

Ausgelegt den 19. Januar 1905.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Anthrazenfarbstoffen durch Zusatz von Resorcin zu dem Reaktionsgemische, welches man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf solche Anthrazen-derivate, bei welchen wie im Dichloranthrazen Wasserstoff der Kohlenstoffatome 9, 10 durch Halogen substituiert ist, bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum erhält.
2. Überführung der nach Patent-Anspruch 1 erhaltenen Farbstoffe in Bromderivate, darin bestehend, daß man entweder direkt zu dem nach Patent-Anspruch 1 erhaltenen Reaktionsgemische Brom hinzufügt, oder daß man die aus der Mischung durch Wasser ausgeschiedenen Farbstoffe mit Brom zusammenbringt.

No. 172684. (F. 20544.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 1·2·2'·1'-Anthrazin.

Vom 11. August 1905.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Beim Verschmelzen des β -Aminoanthrachinons mit Ätzalkalien entsteht bekanntlich nach dem Verfahren der Patentschrift 129845, Kl. 22 b, der unter dem Namen „Indanthren“ im Handel befindliche blaue Farbstoff, der als ein N-Dihydro-1·2·2'·1'-anthrachinonazin anzusprechen ist (Ber. 36 [1903] S. 3410). Es wurde nun gefunden, daß, wenn man an Stelle des β -Aminoanthrachinons das β -Anthramin der Einwirkung der Alkalischmelze aussetzt, die Muttersubstanz des Indanthrens, das von Schöll (Ber. 36, 3442) beschriebene 1·2·2'·1'-Anthrazin in guter Ausbeute erhalten wird. Dieser bisher nur schwierig und in geringer Ausbeute durch Reduktion des Indanthrens erhaltliche Körper ist durch dieses Verfahren zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden, die mannigfacher Anwendung bei der Darstellung von Farbstoffen fähig ist.

Beispiel:

In einem mit Rührwerk versehenen Kessel wird unter Luftabschluß ein Gemenge von 5,6 kg Ätzkali, 4 kg Ätznatron und 1 kg β -Anthramin 3 Stunden unter andauerndem kräftigen Rühren bei einer Temperatur von 220 bis 230° verschmolzen. Nach Beendigung der Operation schwimmt das gebildete Anthrazin als dunkle Schicht auf dem Alkali und kann leicht abgehoben werden. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man es leicht rein. Das Produkt zeigt dann die von Schöll angegebenen charakteristischen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1·2·2'·1'-Anthrazin, darin bestehend, daß man β -Anthramin mit Ätzalkalien auf höhere Temperatur erhitzt.

No. 158287. (F. 18041.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Vom 29. September 1903.

Ausgelegt den 20. Juni 1904. — Erteilt den 2. Januar 1905.

Läßt man auf 1-Amido-2-brom- (oder chlor-) anthrachinon sowie auf seine Derivate Metallsalze bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels und zweckmäßig bei gleichzeitiger Anwesenheit eines basisch wirkenden Körpers, wie z. B. Natriumacetat, einwirken, so erhält man blaue bis grüne Farbstoffe der Anthrazenreihe. Nach den bisherigen Beobachtungen besteht der Mechanismus der Reaktion darin, daß unter Austritt von Halogenwasserstoff zwei Anthrachinonkerne in azinartiger Bindung zusammentreten.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

10 kg 1-Amido-2-bromanthrachinon werden in 200 kg Nitrobenzol eingetragen und nach Zusatz von 1 kg Kupferchlorid und 5 kg entwässertem Natriumacetat etwa 2 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich der sehr schwer lösliche Farbstoff in feinen blauen Kriställchen abgeschieden, welche abfiltriert, mit Alkohol und dann mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Dieselben zeigen folgende Eigenschaften:

In niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Eisessig, Chloroform, Aceton, Pyridin, sind sie so gut wie unlöslich, etwas leichter löslich mit grünblauer Farbe in kochendem Nitrobenzol und Anilin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutziggelb. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man eine schön blaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in äußerst klaren, reinblauen Nuancen von großer Echtheit angefärbt wird.

Beispiel 2.

10 kg 1-Amido-2-brom-4-p-toluidoanthrachinon (vergl. Beispiel 1 der Patentschrift 126392) werden mit 200 kg Nitrobenzol, 1 kg Kupferchlorid und 5 kg Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der grünblau gefärbten Schmelze scheidet sich der neue Farbstoff in Form von dunkelgrünen Kriställchen aus, welche abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen werden. Die Verbindung ist noch schwerer löslich als die in Beispiel 1 beschriebene, in kochendem Anilin oder Nitrobenzol ist sie wenig mit grüner Farbe löslich. Die Lösung in kon-

zentrierter Schwefelsäure ist lebhaft grün und zeigt ein schönes Spektrum. In der Küpe kann man den Farbstoff mit olivegrüner Farbe auf Baumwolle fixieren.

Beispiel 3.

10 kg 1·4-Diamido-2·3-dibromanthrachinon (erhalten durch Bromieren von 1·4-Diamidoanthrachinon) werden mit 6 kg wasserfreiem Natriumacetat, 0,5 kg Kupferchlorid und 100 kg Nitrobenzol 6 Stunden gekocht. Der sich ausscheidende Farbstoff wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Eigenschaften: siehe Tabelle.

Beispiel 4.

10 kg 1-Amido-2-bromanthrachinon werden mit 6 kg wasserfreiem Natriumacetat, 1 kg Zinkchlorid und 100 kg Nitrobenzol 3 Stunden gekocht. Der sich ausscheidende gut kristallisierte Farbstoff wird in derselben Weise isoliert, wie im Beispiel 1 angegeben, und ist identisch mit dem nach diesem Beispiel erhaltenen Farbstoff.

Beispiel 5.

10 kg 1-Amido-2-bromanthrachinon werden mit 6 kg wasserfreiem Natriumkarbonat, 0,5 kg Kupferchlorid und 100 kg Nitrobenzol 3 Stunden gekocht. Der sich ausscheidende Farbstoff ist identisch mit dem des Beispiels 1.

Beispiel 6.

10 kg 1-Amido-2-bromanthrachinon werden mit 7 kg gebranntem Kalk, 150 kg Dimethylanilin und 0,5 kg Kupferchlorid 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Das erhaltene Produkt ist identisch mit dem des Beispiels 1.

In analoger Weise verfährt man bei Benutzung anderer 1·2-Amidohalogenanthrachinonderivate.

Das in den Beispielen 1, 4, 5 und 6 verwendete 1-Amido-2-bromanthrachinon kann z. B. durch Bromieren von α -Amidoanthrachinon mit der theoretischen Menge Brom in

Eisessiglösung erhalten werden. Dasselbe kristallisiert aus Eisessig in gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Es löst sich in heißem Eisessig, Anilin und Pyridin mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter

Schwefelsäure ist gelb, in 40 prozentigem Oleum blauviolett.

Die Eigenschaften einiger Repräsentanten dieser Körperklasse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Farbstoff aus:	Lösung in kochendem Nitrobenzol	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Farbe der mit Hydrosulfit und Natronlauge erhaltenen Küpe	Färbung auf ungebeizte Baumwolle (aus der Küpe)
1-Amido-2-bromanthrachinon	schwer löslich mit blaugrüner Farbe	gelbbraun	reinblau	blau
1-Methylamido-2-bromanthrachinon	leichter löslich mit grünblauer Farbe	gelbbraun	gelbbraun	reinblau
1·4-Diamido-2-bromanthrachinon	sehr schwer löslich mit grüner Farbe	schmutziggrün, charakteristisches Spektrum	blau	olivegrün
1·4-Diamido-2·3-dibromanthrachinon	sehr schwer löslich mit grüner Farbe	grün, charakteristisches Spektrum	blau	grün
1-Amido-2-brom-5-nitroanthrachinon	schwer löslich mit grüner Farbe	olivegelb	wenig gefärbt	graublau
1-Amido-2-brom-4-p-toluidanthrachinon	schwer löslich mit gelbgrüner Farbe	lebhaft grün, charakteristisches Spektrum	violettblau	hell olivegrün.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer bis grüner Farbstoffe der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man auf 1·2-Amidohalogenanthrachinone bezw. deren Derivate Metallsalze in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken läßt.

Fr. P. 343608 vom 29. März 1904. E. P. 7692 vom 31. März 1904. Die Darstellung eines grünblauen Küpenfarbstoffes aus 1·Amido-2-brom-4-oxyanthrachinon nach obigem Verfahren wurde im A. P. 801418 vom 10. Juni 1905 (Thomaschewski, (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) beschrieben, die Farbstoffe aus 1·Methylamido-2-bromanthrachinon in A. P. 775368, 775367 vom 21. Juli 1904 (M. Kugel).

No. 158474. (F. 18195.) Kl. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 158287 vom 29. September 1903.

Vom 15. November 1903.

Ausgelegt den 10. Oktober 1904. — Erteilt den 9. Januar 1905.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes 158287 das dort verwendete 1-Amido-2-halogenanthrachinon durch 2-Amido-1·3-dibromanthrachinon, so erhält man unter Eintritt der ana-

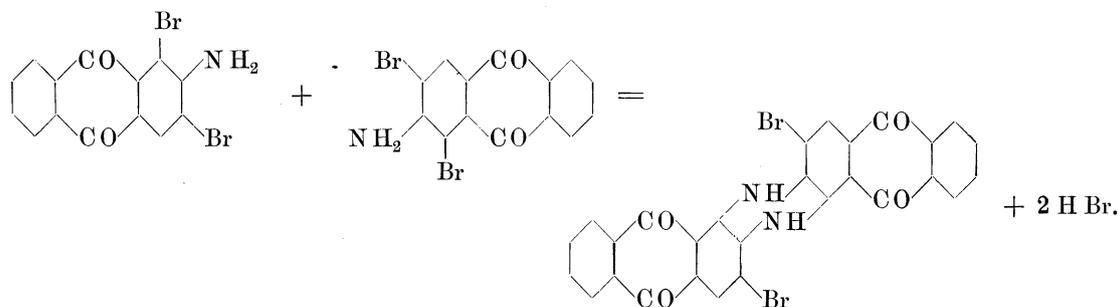
logen Reaktion ebenfalls einen blauen Farbstoff vom gleichen Typus wie diejenigen des Hauptpatentes.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert.

Beispiel:

10 kg 1·3-Dibrom-2-amidoanthrachinon werden mit 200 kg Nitrobenzol, 5 kg entwässertem Natriumacetat und 0,5 kg Kupfer-

chlorid etwa 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich der Farbstoff kristallinisch abscheidet. Man läßt erkalten, filtriert ab und wäscht mit Alkohol und heißem Wasser aus. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Der so erhaltene Farbstoff zeigt folgende Eigenschaften. Er ist in kochendem Nitrobenzol und Anilin ziemlich schwer löslich mit grünblauer Farbe, leichter löslich in kochendem Chinolin; in Alkohol, Eisessig, Pyridin ist er so gut wie unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivebraun; beim Eingießen der Lösung in Wasser fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus. Durch Behandeln derselben mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man eine Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in rein grünlichblauen Nuancen von großer Echtheit angefärbt wird.

Das im Beispiel verwendete 2-Amido-1·3-dibromanthrachinon kann durch Bromieren von β -Amidoanthrachinon mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom in indifferenten Lösungsmitteln oder in wäßriger Suspension erhalten werden. Es bildet gelborange gefärbte

Nadeln vom Schmelzpunkt 239 bis 240°, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, in 40 prozentigem Oleum gelborange und in Eisessig, siedendem Alkohol, Nitrobenzol und Pyridin mit gelber Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß das in dem Verfahren des Patentes 158287 angewendete 1·2-Amidohalogenanthrachinon hier durch das 2-Amido-1·3-dibromanthrachinon ersetzt wird.

A. P. 775369 vom 30. Juli 1904, Kugel (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 12757 vom 20. Juni 1905. Fr. P. 343608 vom 29. März 1904.

No. 167255. (F. 18823.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Anthrazenderivates.

Vom 5. Mai 1904.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 4. Dezember 1905.

Es wurde gefunden, daß bei dem im Patent 158474, Kl. 22 b, beschriebenen Verfahren zur Darstellung eines Hydroazins der Anthrachinonreihe aus 1·3-Dibrom-2-aminoanthrachinon

intermediär ein Zwischenprodukt entsteht, welches anscheinend als Azinderivat aufzufassen ist, da es bei der Reduktion in Dibromindanthren übergeht. Es kann als solches oder nach vor-

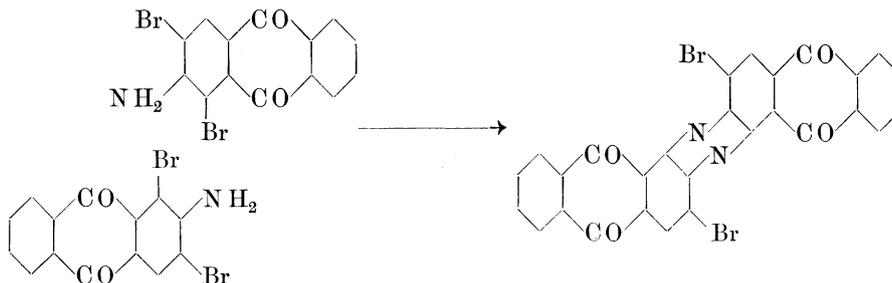
hergegangener Substitution weiter in die zugehörigen wertvollen Hydroazine übergeführt werden.

Die Darstellung des genannten Zwischenproduktes erfolgt derart, daß man bei der Kondensation weniger energiereiche Reaktionsbedingungen als beim Verfahren des Patentes 158474, Kl. 22 b, also beispielsweise niedrigere Temperatur, anwendet. So wird z. B. bei einer Temperatur von 150° fast ausschließlich das Zwischenprodukt erhalten, während bei 180°

neben dem Zwischenprodukt beträchtliche Mengen des Hydroazins entstehen.

Beispiel:

20 Teile 1·3-Dibrom-2-aminoanthrachinon werden mit 200 Teilen Nitrobenzol, 10 Teilen entwässertem Natriumacetat und 1 Teil Kupferchlorid unter Rühren 24 Stunden auf 150° erhitzt. Das Zwischenprodukt, welches nach dem Schema



entsteht, scheidet sich hierbei kristallinisch ab. Es wird heiß abgesaugt, mit heißem Nitrobenzol, dann mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen. Man erhält es so in Gestalt grünlichgelber, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Kristalle, welche sich braun in konzentrierter Schwefelsäure und ebenso in 40 prozentigem Oleum lösen. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin u. dergl. geht es sehr leicht in den im Beispiel des Patentes 158474 beschriebenen Farbstoff über.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Zwischenproduktes, darin bestehend, daß man 1·3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mit Kupfersalzen bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen unterhalb 180° erhitzt.

Fr. P. 343608 Zusatz vom 16. Juni 1905.

No. 161923. (F. 18920.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 1. Juni 1904.

Ausgelegt den 9. März 1905. — Erteilt den 29. Mai 1905.

Nach den Patentschriften 104901, 115048 und 126603 werden durch Behandeln von Amidoanthrachinonen mit Halogenen bei gewöhnlicher bezw. bei höherer Temperatur (etwa 150°) Halogenamidoanthrachinone erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man bei der Einwirkung von Halogenen auf α -Amidoanthrachinon die Temperaturen auf etwa 200° und darüber steigert, man nicht Halogenamidoanthrachinon, sondern einen Farbstoff erhält, welcher ungebeizte Baumwolle in der Küpe in echten blauen Nuancen anfärbt. Das α -Amido-

anthrachinon kann direkt oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels der Einwirkung der Halogene unterworfen werden.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

10 kg α -Amidoanthrachinon werden im Ölbad auf 220° erhitzt und ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Es bildet sich alsbald eine leichtflüssige Schmelze, die von blauen Kristallen erfüllt ist. Nimmt die Farbstoffbildung nicht weiter zu, so wird die Chlorzu-

führung eingestellt und die Schmelze mit 100 kg warmem Nitrobenzol versetzt. Das abgeschiedene und abfiltrierte Produkt wird nochmals mit Nitrobenzol angerührt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Es ist in seinen Eigenschaften identisch mit dem gemäß der Patentschrift 158287 aus 1-Amido-2-bromanthrachinon erhältlichen Produkt.

Behandelt man in der gleichen Weise das α -Amidoanthrachinon mit Brom, indem man z. B. bei etwa 220° Bromdämpfe oder einen mit

Bromdämpfen beladenen Luftstrom einleitet, so gelangt man zu dem gleichen Ergebnis.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man auf α -Amidoanthrachinon bei hohen Temperaturen Halogene einwirken läßt.

Fr. P. 349606 vom 27. Dezember 1904. E. P. 28734 vom 29. Dezember 1904.

No. 175626. (F. 20309.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 14. Juni 1905.

Ausgelegt den 28. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Während β -Amidoanthrachinon beim Schmelzen mit Kalihydrat einen blauen bzw. ein Gemenge zweier blauer Küpenfarbstoffe liefert (Patentschriften 129845 und 135407) entstehen bei der Kalischmelze von 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinon (also α -Amidoanthrachinonen) nach Patentschrift 157685 blaugraue bis rotgraue Küpenfarbstoffe. α -Monoamidoanthrachinon selbst gibt unter gleichen Umständen, wie festgestellt wurde, ebenfalls einen Farbstoff von grauer Nuance.

Es wurde nun gefunden, daß man zu ganz anderen Resultaten gelangt, wenn man die genannten α -Amidoanthrachinone mit Alkali-phenolaten, wie z. B. Phenolkalium, bzw. mit Alkalien unter Zusatz eines Phenols, wie Phenol, Kresol, α - oder β -Naphthol usw., erhitzt, wobei es prinzipiell unwesentlich ist, ob das Phenol oder das Alkali im Überschuß ist. Man kann der Schmelze auch zweckmäßig ein Oxydationsmittel, wie Salpeter, chloresaurer Kali usw., zusetzen. Man erhält so aus α -Monoamidoanthrachinon einen rein blauen, aus 1·4-, 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinon blaugrüne Küpenfarbstoffe.

Die Reinigung der direkt aus der Phenolalkalischmelze resultierenden Produkte geschieht durch Auskochen mit organischen Solventien, wie Pyridin, Nitrobenzol usw., oder durch Umkristallisieren aus wasserhaltiger Schwefelsäure.

In der Schmelze sind, namentlich wenn diese ohne Zusatz eines Oxydationsmittels ausgeführt wird, die Farbstoffe teilweise als Leukoverbindungen (Hydroverbindungen) enthalten, deren alkalische Lösungen an der Luft sehr rasch unter Abscheidung des Farbstoffes oxydiert werden.

Beispiel:

In 100 kg auf 150° erwärmten Phenols werden 10 kg α -Monoamidoanthrachinon gelöst, dazu 2½ kg chloresaurer Kali gegeben und dann portionenweise 50 kg Kalihydrat eingetragen. Die homogene Mischung wird dann eine halbe Stunde lang auf 250° erhitzt, die Schmelze hierauf in 1500 bis 3000 l Wasser eingetragen, aufgeköcht, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und, wie oben angegeben, gereinigt.

Das so erhaltene Produkt scheint im wesentlichen aus dem nach der Patentschrift 158287 aus 1-Amido-2-halogenanthrachinon erhältlichen und dort beschriebenen blauen Küpenfarbstoff zu bestehen.

In ganz analoger Weise werden die Farbstoffe aus 1·4-, 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinon dargestellt. Der Farbstoff aus 1·5-Diamidoanthrachinon bildet im gereinigten Zustande ein grünlichschwarzes, kristallinisches Pulver, welches in hochsiedenden Lösungsmitteln (Chinolin, Methyldiphenylamin usw.) mit grüner Farbe sehr schwer löslich ist. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olive, beim Eingießen in Wasser scheiden sich dunkelgrüne Flocken ab. Aus seiner oliveblauen Küpe färbt der Farbstoff ungebeizte Baumwolle in blaugrünen Nuancen von hervorragender Echtheit. Einen sehr ähnlichen Farbstoff erhält man aus 1·8-Diamidoanthrachinon. Derselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün, in hochsiedenden organischen Solventien ist das Produkt sehr schwer löslich mit grüner Farbe. Es bildet mit Reduktionsmitteln eine Küpe, aus welcher

Baumwolle in sehr echten blaugrünen Tönen angefärbt wird.

Der in analoger Weise aus 1·4-Diamidoanthrachinon erhaltliche Küpenfarbstoff löst sich ebenfalls grün in konzentrierter Schwefelsäure, er ist schwer löslich in organischen Solventien mit grüner Farbe. Ungebeizte Baumwolle wird in der Küpe in echten grünen Tönen angefärbt.

In obigem Beispiel kann das Phenol durch andere Phenole, wie Kresole, Resorcin, Naphthole usw., das Ätzkali durch Ätznatron oder Gemische von Ätzkali und Ätznatron ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe bezw. der Leukoverbindungen dieser Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Amidoanthrachinone mit Alkaliphenolaten bezw. mit Gemischen von Ätzalkalien und Phenolen, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, erhitzt.

Fr. P. 364219 vom 13. März 1906. E. P. 5959 vom 11. März 1906.

No. 178130. (F. 20798.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe.

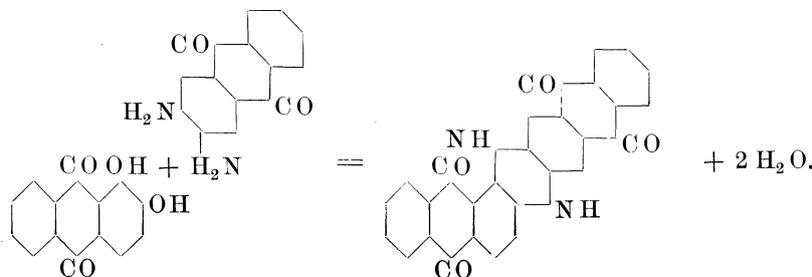
Vom 24. Oktober 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Kondensationen von Oxyanthrachinonen mit Aminoanthrachinonen sind bisher nicht bekannt geworden. Es war auch von vornherein nicht zu erwarten, daß ein Zusammentritt von Oxyanthrachinonen mit Aminoanthrachinonen unter Abspaltung von Wasser stattfinden würde, da die Aminoanthrachinone bekanntlich eine erheblich geringere Basizität besitzen als die

Amine der Benzol- und Naphthalinreihe und deshalb eine bei weitem geringere Reaktionsfähigkeit aufweisen.

Wir haben nun gefunden, daß sich Orthodiaminoanthrachinone (1·2- bezw. 2·3-Diaminoanthrachinon) mit Alizarin bezw. dessen Derivaten kondensieren unter Bildung von Farbstoffen der Indanthrenreihe, z. B.



Beispiel 1.

20 kg Alizarin werden mit 20 kg 1·2-Diaminoanthrachinon, 20 kg Borsäure und 200 kg Phenol 16 bis 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert ab und kocht mit heißem Wasser aus. Zur Reinigung wird das Produkt mit siedenden organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin, Nitrobenzol usw., extrahiert. Das Produkt ist höchstwahrscheinlich isomer mit dem Indanthren des Handels.

Beispiel 2.

20 kg Purpurin werden mit 200 kg Rohkresol, 20 kg 1·2-Diaminoanthrachinon und

20 kg Borsäure 6 bis 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Man gießt nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Zwecks Reinigung wird das Produkt getrocknet und mit heißen organischen Solventien ausgekocht. Das so erhaltene Oxyindanthren löst sich in konzentrierter Schwefelsäure olivgrün, es liefert mit Reduktionsmitteln eine blaue Küpe und färbt ungebeizte Baumwolle in grünlichblauen Tönen an.

Beispiel 3.

Man erhitzt ein Gemisch von 200 kg Phenol, 22 kg Alizarinblau, 20 kg 2·3-Diaminoanthrachinon und 20 kg Borsäure 6 bis

10 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten gießt man in heißes Wasser, filtriert und zieht den Rückstand mit heißen organischen Solventien aus. Das so erhaltene Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün, ist sehr schwer löslich in organischen Solventien und bildet mit Reduktionsmitteln eine braune Küpe, aus der Baumwolle in grünen Tönen angefärbt wird.

Beispiel 4.

17 kg Purpurin- α -sulfosäure (Anilinsalz) werden mit 10 kg 2·3-Diaminoanthrachinon, 10 kg Borsäure und 200 kg Phenol unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis die Schmelze eine intensiv blaue Farbe angenommen hat. Man läßt nun auf 80° abkühlen und verdünnt die Schmelze mit 200 l Alkohol, worauf die gebildete Oxyindanthrensulfosäure, die in Form eines blauen Niederschlages abgeschieden ist, leicht durch Absaugen gewonnen werden kann. Das Produkt färbt Wolle blau.

Beispiel 5.

10 kg 2·3-Diaminoanthrachinon, 11 kg β -Nitroalizarin, 10 kg Borsäure und 120 kg

Phenol werden im geschlossenen Gefäß 24 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Nach dem Erkalten rührt man das Ganze mit heißem Wasser an, kocht auf und filtriert. Durch Ausziehen des Rückstandes mit organischen Solventien werden die Verunreinigungen entfernt.

Beispiel 6.

6 kg Leukoalizarinbordeaux werden mit 5 kg 2·3-Diaminoanthrachinon, 5 kg kristallisierter Borsäure und 80 kg Phenol 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. Man gießt die Schmelze nach dem Erkalten in heißes Wasser, filtriert und zieht den getrockneten Rückstand mit organischen Solventien aus. Der unlösliche Teil besteht aus dem reinen Kondensationsprodukt, dessen Eigenschaften in der Tabelle aufgeführt sind.

Ganz analog verläuft die Reaktion mit anderen Derivaten des Alizarins oder anderen o-Diaminoanthrachinonen.

Die Eigenschaften einiger so dargestellten Indanthrenderivate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Kondensationsprodukt aus:	Lösung in konz. Schwefelsäure	Lösung in Chinolin	Lösung in alkalischem Hydrosulfit	Färbung auf Baumwolle
1·2-Diaminoanthrachinon und Alizarin	olivgrün	blau	blau	blau
1·2-Diaminoanthrachinon und Purpurin	olivgrün	reinblau	hellblau	blau
1·2-Diaminoanthrachinon und Purpurin- α -sulfosäure	hellgrün	schwerlöslich blau	braun	blaugrün
2·3-Diaminoanthrachinon und Alizarin	olivgrün	oliv	braun	braun
2·3-Diaminoanthrachinon und β -Nitroalizarin	grün	unlöslich	braungelb	braun
2·3-Diaminoanthrachinon und Alizarinblau	gelb	grün	orangerot	grün
2·3-Diaminoanthrachinon und Purpurin	hellgrün	reinblau	braun	blau
2·3-Diaminoanthrachinon und Purpurin- α -sulfosäure	hellgrün	blau	braun	blaugrün
2·3-Diaminoanthrachinon und Alizarinbordeaux	schmutziggrün	hellgrün	braun	grün.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend,

daß man Alizarin und seine Derivate mit Orthodiaminoanthrachinonen kondensiert.

Fr. P. 365305 vom 14. April 1906. E. P. 9102 vom 17. April 1906.

No. 170562. (F. 19035.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe.

Vom 29. Juni 1904.

Ausgelegt den 28. Dezember 1905. — Erteilt den 26. März 1906.

Behandelt man die durch Reduktion der in der Patentschrift 167410 beschriebenen o-Nitroamidoanthrachinone erhaltlichen o-Diamine der Anthrachinonreihe mit o-Diketonen, so gelangt man zu sehr wertvollen Kondensationsprodukten, welche allem Anscheine nach Azine sind. Diese Produkte besitzen im Gegen-

satz zu den bisher bekannten Azinen die wichtige Eigenschaft, daß sie Farbstoffe sind, welche ungebeizte Baumwolle in der Küpe anfärben. Die Eigenschaften der zur Verwendung gelangenden o-Diamidoanthrachinone sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

	Lösung in				
	Pyridin, Anilin, Chinolin	Chloroform und in Xylol	konz. Schwefel- säure	80 Prozent. Oleum	konz. Salzsäure
1·2-Diamidoanthrachinon	rot bis rotviolett	ziemlich schwer löslich, orange	hellgelb	blau	gelbes Salz
2·3-Diamidoanthrachinon	gelb bis orange	ziemlich schwer löslich, gelb	hellgelb	gelb	gelbes Salz.

Das Verfahren sei durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

Man läßt in eine siedend heiße Lösung von 24 kg 2·3-Diamidoanthrachinon in 1500 l Eisessig eine heiße Lösung von 15,8 kg β -Naphthochinon in 200 l Eisessig einlaufen. Die Reaktion tritt sofort ein, und das gebildete Azin scheidet sich in sehr reiner Form in Nadelchen aus.

Es färbt Baumwolle in der Küpe in schönen gelben Tönen an.

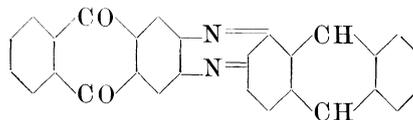
Beispiel 2.

Zu einer heißen Lösung von 24 kg 2·3-Diamidoanthrachinon in 2000 l Eisessig wird eine Lösung von 21 kg Phenanthrenchinon in 200 l Eisessig zulaufen gelassen. Das gebildete

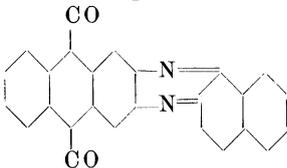
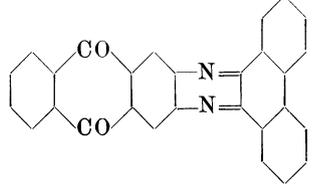
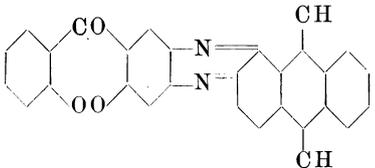
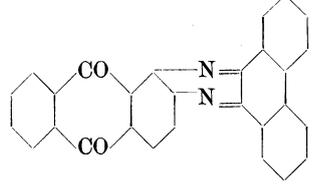
Azin kristallisiert fast momentan in gelben Nadelchen aus, die schon sehr rein sind.

Beispiel 3.

24 kg 2·3-Diamidoanthrachinon werden in 1500 bis 2000 l Eisessig gelöst und zu dieser Lösung 21 kg β -Anthrachinon, in 200 l Eisessig gelöst, zulaufen gelassen. Das so erhaltene Produkt kristallisiert aus Anilin usw. in gelben Prismen. Die Konstitution ist höchstwahrscheinlich



Durch Oxydation dieses Produktes erhält man einen gelben Körper, der durch Reduktion in einen blauen Küpenfarbstoff übergeht.

Verbindung	Lösung in heißem Nitrobenzol	Lösung in konz. Schwefelsäure	Lösung in 30 prozent. Oleum	Verhalten zu alkalischer Natriumhydro-sulfit-lösung
Azin aus 2·3-Diamidoanthrachinon und β -Naphthochinon 	gelb	rot	rotbraun	leicht löslich, orange
Azin aus 2·3-Diamidoanthrachinon und Phenanthrenchinon 	gelb	karmoisinrot, 2 Bänder im grünen Teil des Spektrums	leuchtend rot	schwer löslich, orange
Azin aus 2·3-Diamidoanthrachinon und β -Anthrachinon 	gelb gefärbte Lösung	grün	schmutzig grün	schwer löslich, orange
Azin aus 2·3-Diamidoanthrachinon und dem Oxydationsprodukt von Alizarinblau	gelb	gelb	gelb	leicht löslich, braun
Azin aus 1·2-Diamidoanthrachinon und Phenanthrenchinon 	gelb	karmoisinrot, 2 Absorptionsbänder im grünen Teil des Spektrums	violett	blaue, schwer lösliche Flocken
Azin aus 1·2-Diamidoanthrachinon und β -Naphthochinon	gelb	rot	violett	schwer löslich
Azin aus 1·2-Diamidoanthrachinon und β -Anthrachinon Produkt A	orange-gelb	grün	schmutzig grün	schwer löslich, dunkle Flocken
Produkt B	orange-gelb	grün	schmutzig grün	schwer löslich, dunkle Flocken.

Beispiel 4.

Kondensation des Oxydationsproduktes von Alizarinblau mit 2·3-Diamidoanthrachinon.

20 kg Alizarinblau werden in 150 l Eisessig suspendiert. Bei 10 bis 20° läßt man allmählich 20 l Salpetersäure (42° Bé.) zufließen. Nach einiger Zeit fällt das Oxydationsprodukt in gelben prismatischen Kriställchen aus. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig bis zum Verschwinden der Salpetersäure aus. Die im Vakuum getrocknete Verbindung zeigt folgende Eigenschaften. In konzentrierter Mineralsäure löst sich dieselbe mit gelber Farbe auf, in organischen Lösungsmitteln ist sie ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich. Reduzierende Mittel verwandeln die Substanz leicht in Alizarinblau zurück, so daß dem Oxydationsprodukt ein orthochinonartiger Charakter zuzuschreiben ist.

Man trägt in eine Lösung von 24 kg 2·3-Diamidoanthrachinon in 1800 bis 2000 l Eisessig in der Wärme langsam 31 kg des eben beschriebenen Oxydationsproduktes ein. Dasselbe bildet mit 2·3-Diamidoanthrachinon in dem Maße, wie es sich löst, ein gelbes, schwer lösliches Kondensationsprodukt, welches Baumwolle in der Küpe in schönen grünen Tönen anfärbt.

Beispiel 5.

In eine Lösung von 24 kg 1·2-Diamidoanthrachinon in 2000 l Eisessig wird eine heiße Eisessiglösung von 21 kg Phenanthrenchinon eingetragen. Nach einigem Stehen fällt das

Produkt in gelben, rosettenförmig gruppierten Nadelchen aus.

Beispiel 6.

Man mischt eine siedend heiße Lösung von 24 kg 1·2-Diamidoanthrachinon in 2000 l Eisessig mit einer heißen Lösung von 21 kg β -Anthrachinon in 200 bis 400 l Eisessig. Man erhält so zwei Reaktionsprodukte, von denen das eine (Produkt A) in hellen bräunlichroten Nadeln, das andere (Produkt B) in dunkeln körnigen Kriställchen auskristallisiert. Die blaue Lösung des Körpers A in Salpetersäure (von 42° Bé.) wird beim Erwärmen intensiv rot, die blaugrüne Lösung des Körpers B braun. Die beiden Substanzen besitzen sonst im wesentlichen die gleichen Eigenschaften, beide gehen durch Oxydation in ein gelbes Azin über, das bei der Reduktion einen blauen Küpenfarbstoff liefert.

Die Eigenschaften der nach diesen Beispielen erhältlichen Produkte sind aus vorhergehender Tabelle ersichtlich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azinderivaten der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man o-Diamidoanthrachinone mit o-Diketonen kondensiert.

Über die Kondensation von 2·3-Diaminoanthrachinon mit Phenanthrenchinon, die nicht zu einem blauen Küpenfarbstoff führt, vergl. R. Scholl und F. Kacer Ber. 37, 4531.

No. 159942. (F. 18454.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Anthrazenreihe.

Vom 27. Januar 1904.

Ausgelegt den 27. Dezember 1904. — Erteilt den 15. März 1905.

Läßt man auf die Hydroazine der Anthrachinonreihe und deren Derivate, wie sie z. B. nach den Angaben der Patentschriften 129845 nebst Zusätzen, sowie 133686, 147872, 158287 und 158474 erhalten werden können, in Schwefelsäurelösung Formaldehyd einwirken, so entstehen neue Verbindungen, welche sich von den Ausgangsprodukten im allgemeinen durch größere Löslichkeit sowie durch die grünere Nuance der damit in der Küpe erzielten Färbungen wesentlich unterscheiden. Über die chemische Natur dieser neuen Körper läßt sich

zurzeit nichts bestimmtes angeben. Sie entstehen sehr leicht, wenn man das Hydroazin einfach in konzentrierter Schwefelsäure löst und nun Formaldehydlösung zugibt.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

10 kg des nach dem Verfahren der Patentschrift 158287 aus 1-Amido-2-bromanthrachinon erhältlichen Farbstoffes werden in 200 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und die Lösung unter Rühren mit 10 kg einer 40-prozentigen Formaldehydlösung versetzt, indem

man Sorge trägt, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Man läßt nun so lange rühren, bis eine in Wasser gegossene Probe Flocken von grünblauer Farbe abseidet. (Die Schwefelsäurelösung des Ausgangsfarbstoffes scheidet beim Eingießen in Wasser rotblaue, fast violette Flocken ab). Man gießt nun das ganze in etwa 2000 l Wasser, filtriert den abgesetzten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral. Man erhält so den Farbstoff in Form einer zum Küpenfärben geeigneten grünblauen Paste, deren Farbe auf Zusatz von Natronlauge — offenbar infolge der Bildung eines Natronsalzes — in blaugrün umschlägt. Der getrocknete Farbstoff ist in kochendem Pyridin, Anilin usw. etwas leichter und mit wesentlich grünstichlicherer Farbe löslich als das Ausgangsprodukt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist olivebraun. Mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung gibt der Farbstoff eine grünblaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baum-

wolle in grünblauen Nuancen von großer Reinheit und hervorragender Echtheit angefärbt wird.

Ganz analog werden die übrigen Farbstoffe aus den eingangs erwähnten Verbindungen und Formaldehyd dargestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man auf die Hydroazine der Anthrachinonreihe und deren Derivate, wie sie beispielsweise nach den Patenten 129845 und Zusätzen, 133686, 147872, 158287 und 158474 erhalten werden können, in saurer Lösung Formaldehyd einwirken läßt.

A. P. 785121, 785122, 785123 vom 20. Dezember 1904. R. Schmidt (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 346398 vom 21. September 1904. Bei der Einwirkung von Formaldehyd ist vielleicht eine Methylierung des Azinstickstoffes anzunehmen. E. P. 20527 vom 23. September 1904

No. 157449. (B. 35195.) KL. 22b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 138167 vom 16. Januar 1902.

Vom 11. September 1903.

Ausgelegt den 25. August 1904. — Erteilt den 14. November 1904.

Durch das Patent 138167 ist ein Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Farbstoffgemisches der Patentschrift 129845 bzw. seiner in der Patentschrift 135407 beschriebenen Bestandteile geschützt, welches darin besteht, daß man den Farbstoff oder seine Bestandteile mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. Auf diese Weise war es gelungen, aus Indanthren, dessen Färbungen durch Chlor nach grün umschlagen, Produkte zu erhalten, welche vollkommen chlorechte Färbungen liefern.

Es hat sich nun gezeigt, daß man dieses Ziel auch dadurch erreichen kann, daß man Indanthren mit Sulfurylchlorid behandelt. Es entsteht hierbei in außerordentlich glatter Reaktion und guter Ausbeute ein Chlorprodukt, welches im wesentlichen die gleichen Eigenschaften besitzt wie die in dem Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe. Das Sulfurylchlorid kann direkt oder in Mischung mit indifferenten Lösungsmitteln angewendet werden.

Man erzielt mit diesem Verfahren gegenüber demjenigen des Hauptpatentes 138167 eine große Ersparnis an Zeit und Material, wodurch ein wesentlicher technischer Fortschritt erreicht wird.

Während man nämlich beim Chlorieren mit Chlor sehr lange Chlor einleiten muß, von dem naturgemäß große Mengen nutzlos bleiben, erfordert eine Chlorierung von Indanthren mit Sulfurylchlorid nur wenige Stunden. Außerdem zeigt das nach vorliegendem Verfahren dargestellte Chlorindanthren eine bessere Löslichkeit als das gemäß Patent 138167 erhältliche und liefert infolgedessen beim Färben und besonders beim Drucken wesentlich stärkere Töne.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

10 kg fein pulverisiertes Indanthren (Farbstoff A des Patent 135407) werden in 80 kg Benzol aufgeschlemmt und dann allmählich mit 12 kg Sulfurylchlorid versetzt.

Es wird während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das gebildete Chlorprodukt abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Beispiel 2.

10 kg fein pulverisiertes Indanthren werden in 80 kg Benzol aufgeschlemmt und allmählich mit 4 kg Sulfurylchlorid versetzt. Man erwärmt dann während 2 Stunden zu schwachem Sieden (auf etwa 50° C). Das Chlorindanthren wird alsdann abgesaugt und mit Benzol gewaschen.

Das so dargestellte Chlorindanthren zeigt gegenüber Wasser, Natronlauge usw. die gleichen Eigenschaften wie das in Beispiel 1 beschriebene und erweist sich zum Druck als besonders geeignet.

Das Chlorindanthren wird zweckmäßig noch aus konzentrierter Schwefelsäure umgelöst.

Der Farbstoff läßt sich nach den Verfahren der Patente 139834 und 132402 färben und drucken und liefert auf Baumwolle vollständig chlorechte blaue Nuancen. Er zeigt folgende Eigenschaften:

in Wasser: unlöslich,
in Natronlauge: unlöslich,
in Anilin: heiß, blaugrün löslich,
in Chinolin: heiß, blau löslich,
in Benzol: kaum Spuren löslich,
in Nitrobenzol: heiß, bläulichgrün löslich,
in Schwefelsäure 66° B.: braun löslich,
in Oleum 23 pCt: grünlichbraun löslich,
in Eisessig: unlöslich,
Natronlauge und Hydrosulfit: blaue Küpe.

An Stelle des reinen Indanthrens (Farbstoff A) der Patentschrift 135407 kann man auch die nach der Patentschrift 129845 erhältlichen Gemische der Farbstoffe anwenden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 138167 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle von Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln hier Sulfurylchlorid anwendet.

No. 168042. (B. 39828.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 138167 vom 16. Januar 1902.)*

Vom 26. April 1905.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905. — Erteilt den 8. Januar 1906.

Durch das Patent 138167 und dessen Zusätze 155415 und 157449 sind Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Indanthrens geschützt, welche vor letzterem selbst den Vorzug aufweisen, daß die damit erzielten Färbungen wesentlich chlorechter sind. Dieselben wurden damals als vollkommen chlorecht bezeichnet, weil sie bei der üblichen, relativ milden Chlorbehandlung nicht wie diejenigen des Indanthrens selbst in Grün übergehen.

Es hat sich nun gezeigt, daß man zu einem Chlorderivat des Indanthrens gelangt, dessen Färbungen einen noch höheren Grad von Chlorechtheit besitzen und z. B. auch gegenüber einer energischen Chlorbehandlung widerstandsfähig sind, wenn man dasselbe in der Wärme in einem geeigneten Lösungsmittel mit Antimonpentachlorid behandelt. Als Lösungsmittel hat sich z. B. Nitrobenzol bewährt.

Wir erläutern das Verfahren an folgendem

Beispiel:

10 kg Indanthren werden mit 100 kg Nitrobenzol und 30 kg Antimonpentachlorid

während 1 Stunde gekocht und langsam abkühlen gelassen. Das chlorierte Indanthren bzw. dessen Azin kristallisiert aus der Schmelze in grünen Nadeln. Man saugt ab, wäscht mit etwas Nitrobenzol und darauf mit Alkohol und Äther aus.

Das so erhaltene Produkt bildet grüne Nadeln, die dieselben Eigenschaften besitzen wie die in den oben erwähnten Patenten beschriebenen Halogenderivate. Es kann direkt oder nach vorheriger Reduktion zum chlorierten Indanthren zur Anwendung gelangen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch das Patent 139167 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier Antimonpentachlorid in der Wärme in Gegenwart eines Verdünnungsmittels auf Indanthren einwirken läßt.

Fr. P. 319018 Zusatz vom 30. August 1905. E. P. 17242 vom 25. August 1905.

*) Frühere Zusatzpatente: 155415, 157449.

No. 157685. (B. 36112.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von blaugrauen bis rotgrauen Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 10. Januar 1904.

Ausgelegt den 19. September 1904. — Erteilt den 5. Dezember 1904.

In den Patentschriften 129845 und 133686 sind blaue und gelbe Farbstoffe beschrieben, welche aus β -Amidoanthrachinon durch Oxydation bezw. durch Verschmelzen mit kaustischem Kali entstehen. Solche Farbstoffe kommen unter den Namen Indanthren und Flavanthren in den Handel. Dieselben lassen sich nur unter Zuhilfenahme eigener Färbe- und Druckverfahren anwenden, die durch die Patente 132402, 139834, 139835 und 140573 geschützt sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß man Farbstoffe von blaugrauen bis rötlichgrauen Nuancen erhält, die nach denselben Verfahren gedruckt und gefärbt werden können, wenn man die Diamidoanthrachinone 1·5, 1·8, 1·3, 2·6 und 2·7 mit kaustischem Kali verschmilzt. Diese Farbstoffe besitzen bis auf die Nuancen dieselben Eigenschaften wie Indanthren und gehören offenbar derselben Klasse, nämlich den Anthrachinonazinen, an. Wie die Indanthrene besitzen sie Echtheitseigenschaften, die diejenigen aller bekannten Farbstoffe übertreffen.

Beispiel 1.

300 kg kaustisches Kali werden geschmolzen; dann werden bei 180° C 100 kg 1·5-Diamidoanthrachinon langsam eingetragen. Man erhitzt noch 1 Stunde auf 190 bis 200° C, gießt in Wasser, kocht auf und filtriert.

Die anderen Diamidoanthrachinone werden in gleicher Weise verschmolzen. Man kann auch Mischungen der Diamidoanthrachinone sowie deren Sulfosäuren verwenden.

Beispiel 2.

In 350 kg kaustisches Kali werden bei 170° C 100 kg 1·5-diamidoanthrachinonsulfo-

saures Natrium unter Rühren langsam eingetragen, wobei Schäumen der Schmelze eintritt. Nachdem dieses nachgelassen hat, heizt man noch 1½ Stunden auf 195 bis 200° C.

Die Schmelze wird in Wasser gegeben, aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und gewaschen. Analog verfährt man bei der Anwendung anderer Diamidoanthrachinonsulfosäuren.

Die Farbstoffe bilden graurote bis grau-olive Pasten, im trockenen Zustande schwarze Pulver, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. In Schwefelsäure lösen sie sich mit olivebrauner Farbe auf. Sie bilden alle mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von kaustischen Alkalien eine braune Küpe, welche die vegetabilische Faser direkt anfärbt. Die Farbstoffe aus 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinon und deren Sulfosäuren geben rötlichgraue, diejenigen aus 1·3, 2·6- und 2·7 grünlichgraue Färbungen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blaugrauen bis rotgrauen Farbstoffen der Anthrazenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diamidoanthrachinone 1·5, 1·8, 1·3, 2·6 und 2·7 bezw. deren Sulfosäuren mit kaustischen Alkalien verschmilzt.

Fr. P. 341126 vom 12. Januar 1904. A. P. 767259 vom 29. April 1904, R. Bohn (B. A. S. F.). Vergl. auch D. R. P. 175626 S. 345, sowie Einleitung S. 218. Unter 1·3-Diaminoanthrachinon ist die 1·6 (1·7)-Verbindung zu verstehen.

No. 160814. (B. 37678.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von braunen Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Zusatz zum Patente 157685 vom 10. Januar 1904.

Vom 17. Juli 1904.

Ausgelegt den 26. Januar 1905. — Erteilt den 17. April 1905.

In der Patentschrift 157685 sind blaugraue bis rotgraue Farbstoffe der Anthrazenreihe beschrieben, welche durch Verschmelzen der Diamidoanthrachinone bezw. deren Sulfosäuren mit kaustischen Alkalien entstehen. Es wurde

Friedlaender. VIII.

nun gefunden, daß man zu rotbraunen Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle der Diamidoanthrachinone die in der Patentschrift 123745 beschriebenen Formaldehydverbindungen der Diamidoanthrachinone 1·5 und 1·8

mit kaustischen Alkalien verschmilzt. Diese Farbstoffe besitzen, ebenso wie die des Hauptpatentes — abgesehen von der anderen Nuance — dieselben Eigenschaften wie das Indanthren und gehören daher offenbar derselben Klasse an. Wie die Indanthrene zeigen sie Echtheitseigenschaften, die diejenigen aller anderen bekannten Farbstoffe übertreffen.

Beispiel:

300 kg kaustisches Kali werden geschmolzen und 100 kg 1·5-Diamidoanthrachinon-Formaldehydverbindung bei 170° C langsam eingetragen. Man erhitzt dann noch 1 Stunde auf 170° C, gießt in Wasser, kocht auf und filtriert.

Analog verfährt man bei Verwendung der Formaldehydverbindung des 1·8-Diamidoanthrachinons. Man kann auch von Mischungen der 1·5- und 1·8-Verbindung ausgehen.

Die Farbstoffe bilden braunrote Pasten, in trockenem Zustande schwarze Pulver, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. In Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe auf. Sie bilden mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von Alkalien eine braunrote Küpe, welche die vegetabilische Faser direkt anfärbt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch das Hauptpatent 157685 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zur Darstellung brauner Farbstoffe der Anthrazenreihe die in der Patentschrift 123745 beschriebenen Formaldehydverbindungen der 1·5- und 1·8-Diamidoanthrachinone mit kaustischen Alkalien verschmilzt.

A. P. 791869 vom 8. Dezember 1904. R. Bohn (B. A. S. F.) Fr. P. 341126 Zusatz vom 15. November 1904. Vergl. Einleitung S. 218.

No. 172733. (F. 19528.) KL. 22 b. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe.

Von 22. November 1904.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

In der Patentschrift 158474 (Zusatz zum Patente 158287) wurde gezeigt, daß man durch Einwirkung von Metallsalzen auf 1·3-Dibrom-2-amidoanthrachinon zu blauen Baumwollfarbstoffen gelangt. Es wurde nun gefunden, daß, wenn die genannte Operation bei Gegenwart von stark basischen Agentien, z. B. Ätznatron, Ätzkali, Natriumamid usw., ausgeführt wird, man nicht zu blauen Farbstoffen, sondern zu einem Produkt gelangt, das wahrscheinlich der Flavanthrenreihe angehört, und welches dadurch charakterisiert ist, daß es ebenso wie das Flavanthren eine blaue Küpe liefert, aus welcher ungebeizte Baumwolle in braungelben Tönen angefärbt wird.

Beispiel:

10 kg 1·3-Dibrom-2-amidoanthrachinon werden mit 100 kg Nitrobenzol, 0,5 kg Kupferchlorid, 4 kg gepulvertem Ätznatron auf 150° etwa 2 bis 4 Stunden erhitzt, bis an einer herausgenommenen Probe keine Farbstoffzunahme mehr zu konstatieren ist. Man kühlt nun auf 100° ab, preßt ab und wäscht sukzessive mit Nitrobenzol, Alkohol und verdünnter Salzsäure aus. Man erhält so den Farbstoff in mikroskopischen gelben Nadelchen, die eventuell

mit blauen Kriställchen des nach dem Verfahren der Patentschrift 158474 erhältlichen Farbstoffes gemischt sind. Zur Isolierung des neuen Produktes wird dieses Gemisch in 30 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und in diese Lösung allmählich die gleiche Menge Schwefelsäure von 60° Bé. eingerührt. Nach dem Erkalten scheidet sich der blaue Farbstoff kristallisiert ab; man filtriert nun und gießt die Lösung in Wasser, wobei sich der gelbe Farbstoff abscheidet. Derselbe verhält sich dem Flavanthren sehr ähnlich und bildet wie dieses eine blaue Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle zunächst blau angefärbt wird; die Blaufärbung geht an der Luft in Braungelb über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt gelborange mit Fluoreszenz, in Oleum von 40 pCt violett. In siedendem Alkohol und Benzol ist es nahezu unlöslich; es löst sich in siedendem Nitrobenzol oder Chinolin und kann aus diesen in feinen gelbbraunen Nadelchen kristallisiert erhalten werden.

Ganz analog verläuft die Reaktion, wenn an Stelle des Ätznatrons andere stark basische Agentien, wie z. B. Ätzkali oder Natriumamid, in geeigneten Verdünnungsmitteln, z. B. Naph-

thalin usw., verwendet werden. Aus 1·3-Dichlor-2-amidoanthrachinon erhält man ein analoges Produkt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung flavanthrenartiger Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man 1·3-Dihalogen-2-

amidoanthrachinone mit Metallsalzen bei Gegenwart stark alkalisch wirkender Agentien behandelt.

E. P. 18196 vom 8. September 1905. Fr. P. 343608 Zusatz vom 7. September 1905. A. P. 808762 vom 18. September 1905, M. Kugel (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

No. 180157. (B. 39674.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten.

Vom 6. April 1905.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Es ist bekannt (Annalen 332, S. 38), daß metallisches Kupfer in besonderen Fällen, d. h. gegenüber den Halogenverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, die Fähigkeit besitzt, diesen das Halogen unter Vereinigung der betreffenden Kohlenstoffringe zu entziehen. Diese Reaktion ist bis jetzt in der Anthrazenreihe und bei Chinonderivaten noch nicht angewandt worden.

Es hat sich nun gezeigt, daß halogensubstituierte Anthrachinone und deren Derivate bei der Behandlung mit Metallen, welche, wie z. B. Kupferpulver, imstande sind, Halogen zu entziehen, in Dianthrachinonyle und deren Derivate übergeführt werden können. Man gelangt auf diese Weise zu einer Reihe bisher unbekannter Verbindungen, welche wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen bilden. So können dieselben z. B. durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf ihre Halogenderivate und nachherige Sulfierung in rote Wollfarbstoffe übergeführt werden. Ferner lassen sich das 2·2'-Dimethyl-1·1'-dianthrachinonyl und seine Derivate durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser in wertvolle neue Verbindungen überführen, die z. B. in Form ihrer Sulfosäuren Wolle orangerot anfärben.

Das Verfahren zur Darstellung der Dianthrachinonyle wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel:

10 Teile 1-Jod-2-methylanthrachinon werden mit 8 Teilen Kupferpulver innig zerrieben und in einem 210° C heißen Metallbad erhitzt. Der Jodkörper schmilzt zunächst zusammen, und

nach kurzer Zeit tritt unter Entwicklung gelblicher Dämpfe Reaktion ein. Die Temperatur steigt im Reaktionsgemisch auf 290° C, und die Masse wird hart. Sobald die Temperatur zu sinken beginnt, wird sie durch äußere Wärmezufuhr noch etwa 1/4 Stunde auf 270° C gehalten. Die erkaltete Masse wird alsdann gepulvert und, wenn nötig, nochmals 10 Minuten auf 270° C erhitzt. Um das auf diese Weise in guter Ausbeute entstandene 2·2'-Dimethyl-1·1'-dianthrachinonyl von Kupferjodür und unverändertem Kupfer zu befreien, kann man das gepulverte Reaktionsgemisch bei 50 bis 60° C mit verdünnter Salpetersäure aufnehmen, nach 1 bis 2 Stunden absaugen und mit warmem Wasser waschen. Es läßt sich aus Xylol umkristallisieren und bildet dann gelbbraune Prismen, welche leicht in siedendem Nitrobenzol und siedendem Anilin löslich sind. Bei längerem Kochen wird die Lösung in letzterem dunkelbraun. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Analog verfährt man bei Anwendung anderer α -Halogenanthrachinone sowie von β -Halogenanthrachinonen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonyl und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinone und deren Derivate mit halogenentziehenden Metallen erhitzt.

A. P. 828778 vom 6. Februar 1906. R. H. Scholl (B. A. S. F.). Fr. P. 357239 vom 29. August 1905. E. P. 14578 vom 14. Juli 1905.

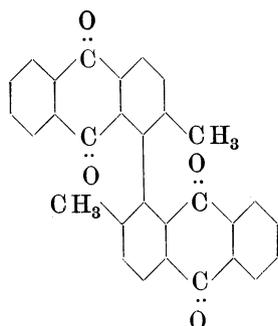
No. 175067. (B. 39675.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Anthrazenderivaten.

Vom 6. April 1905.

Ausgelegt den 23. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Durch Behandlung von 1-Halogen-2-methyl-anthrachinon und seinen Derivaten mit halogen-entziehenden Metallen, wie Kupferpulver usw., erhält man unter Austritt von Halogen 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl:



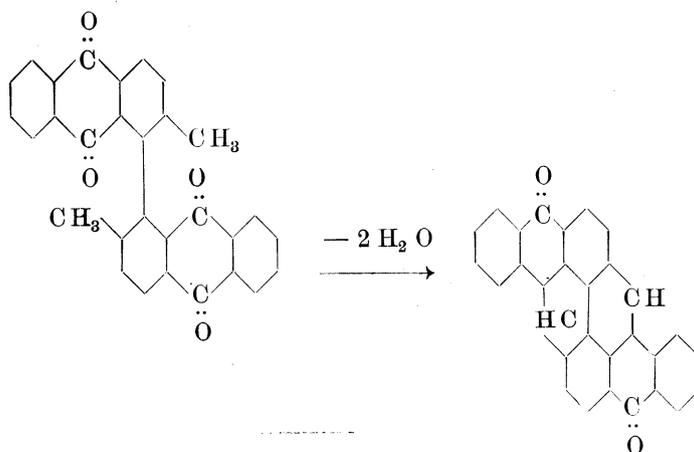
und Derivate desselben.

Es hat sich gezeigt, daß diese Körper beim Erhitzen für sich oder bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in neue Verbindungen übergeführt werden. Das aus 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl dargestellte Produkt hat bei der Analyse auf die Formel $C_{30}H_{14}O_2$ stimmende Werte ergeben (C 89 pCt, H 3,64 pCt), und es dürfte danach durch Austritt von 2 Molekülen Wasser gemäß umstehender Formulierung entstanden sein.

Die neuen Verbindungen sollen auf dem Farbstoffgebiete Anwendung finden.

Beispiel 1.

1 Teil 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl wird mit 15 Teilen gepulvertem Ätz-



kali und 5 Teilen Methylalkohol während 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler auf 165 bis 170° (Ölbadtemperatur) erhitzt; die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, worin sie karmoisinrot löslich ist. In die kochende Flüssigkeit wird alsdann so lange Luft eingeleitet, bis sich die braune Farbe des ausfallenden Niederschlages nicht mehr verändert. Dann wird schwach angesäuert, filtriert und gewaschen.

Beispiel 2.

1 Teil 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl wird in ein Gemisch von 3 Teilen Ätzkali und 2,6 Teilen Äthylalkohol eingetragen. Man heizt unter Rühren langsam auf und hält die Reaktionsmasse während 2 bis 3 Stunden auf 140 bis 145°. Die Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen und dann in die purpurrote Flüssigkeit kochend so lange Luft eingeblasen, bis die Farbe des ausfallenden braunen Niederschlages sich nicht mehr verändert. Nach dem Filtrieren wird mit heißem Wasser gewaschen.

Dasselbe Ergebnis erzielt man beim Kochen des Ausgangsproduktes mit etwa der 30 fachen Menge 50 prozentiger wäßriger Kalilauge oder beim Verschmelzen mit der 10- bis 15 fachen Menge Ätzkali unter Zusatz von 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat bei 220 bis 250°.

Beispiel 3.

2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl wird unter Vermeidung lokaler Erhitzung unter stetem Rühren auf etwa 350 bis 380° erhitzt. Die anfänglich grünlichbraune Schmelze nimmt allmählich eine rotbraune Farbe an. Nach etwa 1/2 stündigem Schmelzen wird erkalten gelassen und die erstarrte Masse in der 10- bis 15 fachen Menge (auf Ausgangsmaterial bezogen) Schwefelsäure 66° Bé. gelöst. Man fällt mit Eis und Wasser wieder aus und wäscht mit Wasser. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Sie ist in Schwefelsäure von 66° Bé. kornblumenblau, in heißem Nitrobenzol und heißem Anilin gelbbraun löslich. Aus Nitrobenzol kristallisiert sie als braunes kristallinisches Pulver aus.

Beispiel 4.

In 30 Teile geschmolzenes Chlorzink trägt man bei etwa 280° 1 Teil 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl ein. Es bildet sich unter Entweichen von Salzsäuredämpfen eine blutrote zähflüssige Schmelze, die man etwa 1/4 Stunde auf genannter Temperatur erhält. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse in salzsäurehaltigem, warmem Wasser auf, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem Wasser aus.

Beispiel 5.

4 Teile 4 · 4'-Dichlor-2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl werden eingetragen in alkoholisches Kali, bestehend aus 30 Teilen Kalihydrat und 34 Teilen Alkohol. Das Gemisch

nimmt rasch eine tiefrote Farbe an und wird in einem 150 bis 160° heißem Ölbade während 1 1/2 bis 2 Stunden zu schwachem Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit heißem Wasser aufgenommen und kochend so lange Luft eingeblasen, bis die braune Farbe des Niederschlages sich nicht mehr ändert. Nach dem Ansäuern wird abfiltriert und mit warmem Wasser gewaschen.

Beispiel 6.

1 Teil 2 · 4 · 2' 4''-Tetramethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl (dargestellt aus 1 · 3-Dimethylanthrachinon durch Nitrieren, Reduzieren, Austausch der Aminogruppe gegen Halogen und Kondensation mittelst Kupferpulver) wird mit 30 Teilen einer bei 135° siedenden Auflösung von Ätzkali in Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird in 300 Teile Wasser gegossen und durch die siedende Flüssigkeit Luft geleitet, bis die weinrote Flüssigkeit farblos geworden und das Reaktionsprodukt in gelbroten Flocken abgeschieden ist. Danach wird filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anthrazen-derivaten, darin bestehend, daß man 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivate für sich erhitzt oder mit wasserentziehenden Mitteln behandelt.

E. P. 10505 vom 4. Mai 1906. Fr. P. 357239 Zusatz vom 7. Mai 1906.

No. 179893. (B. 39566.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Fixieren des aus β -Methylantrachinon bzw. aus in der Seitenkette halogenisiertem β -Methylantrachinon erhältlichen Kondensationsproduktes auf der Faser.

Vom 26. März 1905.

Ausgelegt den 29. März 1906. — Erteilt den 19. November 1906.

Behandelt man β -Methylantrachinon oder in der Seitenkette halogenisiertes β -Methylantrachinon mit kondensierenden Mitteln (vergl. franz. Patentschr. 355100), so gelangt man zu einer neuen Verbindung, welche offenbar durch Zusammentritt von 2 Methylantrachinonmolekülen entstanden ist, und welche als Ausgangsmaterial zur Herstellung neuer Farbstoffe Ver-

wendung finden soll. So liefert genannte Verbindung z. B. durch Behandlung mit sulfierenden Agentien eine Sulfosäure, welche ungebeizte Wolle in braunen Tönen anfärbt usw.

Es hat sich nun gezeigt, daß obengenanntes Produkt nicht nur als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen technisches Interesse beanspruchen kann, sondern daß es als solches

färberisch wichtige Eigenschaften besitzt, die es in hervorragender Weise zum Färben und Drucken der pflanzlichen Faser geeignet erscheinen lassen. Behandelt man es nämlich mit alkalischen Reduktionsmitteln, so erhält man eine braunrote küpenartige Lösung, aus welcher Baumwolle in braunroten Tönen angefärbt wird. Diese gehen beim Waschen, oder noch schneller bei Zusatz von etwas Natriumhypochlorit, in ein reines Gelb über und besitzen dann eine ausgezeichnete Wasch-, Chlor-, Säurekoch-, Licht- und Bäuchecktheit. Sie haben einen leuchtenderen, reiner bzw. grünlicher gelben Ton als diejenigen des Flavanthrens, des einzigen bis jetzt bekannten gelben Küpenfarbstoffes der Anthrazenreihe, der indes im Gegensatz zu dem in vorliegender Erfindung verwendeten Produkt stickstoffhaltig ist.

Um das Produkt zu drucken, verfährt man in der Weise, daß man es entweder mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, oder daß man es mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Färbevorschrift für 50 kg Baumwolle.

Beispiel 1.

In das 50 bis 60° C warme Färbebad von 1000 l Wasser gibt man 0,5 kg des wie eingangs erwähnt dargestellten Kondensationsproduktes (100 pCt), das vorher mit der nötigen Menge Wasser (etwa 25 l) angeteigt ist, fügt 20 l Natronlauge 30° Bé. und 10 bis 15 l Hydrosulfitlösung (1 kg Hydrosulfit fest in 5 l Wasser) hinzu und rührt gut um. Nach 1/2- bis 3/4 stündigem Hantieren der Baumwolle in dieser Flotte bei 50 bis 60° C wird gut gespült und in üblicher Weise fertig gemacht. Das Bad zieht nicht vollkommen aus; durch Zusatz von 25 bis 50 kg Kochsalz oder Glaubersalz wird es besser erschöpft.

Beispiel 2.

1,5 kg Kondensationsprodukt (100 pCt, siehe oben), 1000 l Wasser, 20 l Natronlauge 30° Bé. und 20 l Hydrosulfitlösung (wie oben); man arbeitet wie in Beispiel 1.

Druckvorschrift.

Beispiel 3.

Verfahren mit Natronlaugebehandlung.

200 g Kondensationsprodukt (10prozentige Paste, siehe oben),
120 g Eisenvitriol,
20 g Zinnsalz,
200 g Weinsäure,
460 g Verdickung
<hr/>
1000 g.

Der Zusatz von Weinsäure ist nicht absolut notwendig; jedoch läßt sich das Eisen beim Säuern leichter entfernen. Nach dem Druck wird getrocknet und hierauf während etwa 15 Sekunden durch ein Bad Natronlauge 19° Bé. bei 70° C passiert, gespült und abgessäuert in Schwefelsäure von 30° Bé. während 1 Stunde. Gut waschen, seifen und chloren.

Beispiel 4.

Verfahren mit Dämpfprozeß.

200 g Kondensationsprodukt (10prozentige Paste, siehe oben),
80 g Zinnoxidul (50 pCt), angeteigt mit
50 g Glycerin,
670 g Verdickung T
<hr/>
1000 g.

Verdickung T wird hergestellt aus 320 g Dextrinverdickung 1200:800, 340 g Gummi- verdickung 1:1, 1 l Natronlauge 45° Bé. Nach dem Druck wird getrocknet bei 40 bis 45° C, hierauf während 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gewaschen, gechlort und geseift.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Fixieren des aus β -Methylanthrachinon bzw. aus in der Seitenkette halogenisiertem β -Methylanthrachinon erhältlichen Kondensationsproduktes auf der Faser, darin bestehend, daß man es mit alkalischen Küpungsmitteln küpt und aus der Küpe auf die Faser auffärbt, oder daß man es mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, bzw. daß man das Kondensationsprodukt mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert.

No. 174494. (B. 39695.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen.

Vom 8. April 1905.

Ausgelegt den 9. April 1906. — Erteilt den 2. Juli 1906.

Beim Erhitzen von 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivaten für sich allein oder mit wasserentziehenden Mitteln entstehen neue wertvolle Körper, welche verschiedenartiger Verwendung fähig sind.

So hat sich gezeigt, daß sich diese Produkte in hervorragender Weise zum Färben und Drucken der vegetabilischen Faser eignen. Behandelt man sie nämlich mit alkalischen Reduktionsmitteln, z. B. Hydrosulfit, so erhält man eine lebhafte rote, rhodaminähnlich gefärbte küpenartige Lösung, aus welcher Baumwolle mit roter Farbe angefärbt wird. Diese Färbung geht beim Waschen in ein leuchtendes Orange bis Gelb von ausgezeichneter Echtheit über.

Es liegen hier also die ersten Vertreter einer neuen Klasse rötlichgelber bis gelber und dabei stickstoffreier Küpenfarbstoffe vor.

Um die Produkte zu drucken, verfährt man in der Weise, daß man sie entweder mit

oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, oder daß man sie mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen aus den beim Erhitzen von 2 · 2'-Dimethyl-1 · 1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivaten für sich allein oder mit wasserentziehenden Mitteln erhältlichen Produkten auf der Faser, darin bestehend, daß man sie mit alkalischen Küpungsmitteln küpt und aus der Küpe auf die Faser auffärbt, oder daß man sie mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, bezw. daß man die Produkte mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali passiert.

No. 175629. (F. 20929.) KL. 22d. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Farbstoffes der Anthrazenreihe.

Vom 21. November 1905.

Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Verschmilzt man β -Methylanthrachinon mit Schwefel bei höherer Temperatur, so entsteht in guter Ausbeute ein gelber Küpenfarbstoff. Über die chemische Natur desselben können zurzeit keine bestimmten Angaben gemacht werden. Es steht aber fest, daß es kein Schwefelfarbstoff im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist, da er sich in Schwefelalkalien nicht löst.

Beispiel:

10 kg β -Methylanthrachinon werden mit 40 kg Schwefel gemischt und 3 bis 4 Stunden bezw. so lange, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar ist, auf 250 bis 300° erhitzt. Die Schmelze wird nach vollständigem Erstarren gepulvert und der überschüssige Schwefel durch Auskochen mit Schwefelnatriumlösung ausgezogen. Aus dem Rückstand kann eventuell noch vorhandenes

Methylanthrachinon durch Extrahieren mit Pyridin entfernt werden.

Der so erhaltene Farbstoff bildet ein dunkelgelbes, kristallinisches Pulver, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, fast unlöslich in Eisessig, Pyridin, etwas leichter löslich in kochendem Nitrobenzol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett gefärbt.

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung gibt der Farbstoff eine bräunlichorange Küpe, aus welcher Baumwolle mit gleicher Farbe angefärbt wird; diese geht beim Waschen an der Luft in ein sehr reines Gelb von großer Echtheit über.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Farbstoffes der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man β -Methylanthrachinon mit Schwefel verschmilzt.

Fr. P. 364005 vom 9. März 1906.

No. 167077. K. 22334. Kl. 8n. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Neuerung im Verfahren zum Fixieren des Indanthrens.

Vom 10. Dezember 1901.

Ertoschen April 1906.

Ausgelegt den 9. Oktober 1902. — Erteilt den 20. November 1905.

Die durch Verschmelzen von β -Amidoanthrachinon mit Kalilauge entstehenden Farbstoffe, die im Handel unter dem Namen Indanthren bekannt geworden sind (vergl. die Patentschriften 129845 und 129848), werden beim Aufdruck auf Baumwollstoff in der Weise fixiert, daß man auf das Gewebe den Farbstoff mit Eisenvitriol und Zinnchlorür aufdruckt, durch Natronlauge passiert und hierauf den Stoff auf 1 bis 2 Stunden in verdünnte Schwefelsäure einlegt (vergl. die Patentschrift 132402).

Bei der Ausführung dieser Druckvorschrift hat sich ergeben, daß man ungleichmäßige Resultate erhält, indem die Drucke nur selten eine klare, meistens aber sehr trübe Nuance zeigen, wobei auch das Weiß nicht immer von genügend reiner Beschaffenheit ist. Es wurde nun gefunden, daß man diese Betriebsunsicherheit des Druckverfahrens dadurch umgeht, daß man den mit Indanthren, Eisenvitriol und Zinnchlorür bedruckten Stoff nach dem Passieren durch Natronlauge und Spülen durch eine verdünnte Oxalsäurelösung nimmt. Dadurch werden stets lebhaftere, klare Drucke und ein tadelloses reines Weiß erzielt.

Aber abgesehen von dem eben dargelegten Vorteil bietet das neue Verfahren gegenüber dem früheren auch noch den technischen Fortschritt, daß es im Kontinuetrieb durchführbar ist, was bei dem älteren Verfahren, nach welchem der Stoff 1 bis 2 Stunden in verdünnter Schwefelsäure lagern muß, ausgeschlossen erscheint.

An der sonstigen Ausführung des bekannten Verfahrens zum Drucken des Indanthrens nach der Natronlaugeentwicklungsmethode wird durch die vorliegende Verbesserung nichts weiter geändert; nur wird zum Schlusse das Schwefelsäurebad durch eine ganz verdünnte Oxalsäurelösung ersetzt.

Patent-Anspruch:

Neuerung beim Zeugdruck mit Indanthrenen, den blauen, aus β -Amidoanthrachinon gemäß den Patenten 129845 und 129848 erhaltenen Farbstoffen nach dem Natronlaugeentwicklungsverfahren, darin bestehend, daß man die bedruckten Gewebe nach dem Passieren durch Natronlauge und nach dem Spülen durch verdünnte Oxalsäurelösung hindurchzieht.

No. 182441. (E. 9861.) Kl. 8m. FRANZ ERBAN IN NACHOD, BÖHMEN.

Verfahren zur Erzielung chlor- und bleichechter Indanthrenfärbungen.

Vom 5. März 1904.

Ausgelegt den 28. September 1905. — Erteilt den 4. Februar 1907.

Die Aufgabe für die Herstellung der in der Färberei als sogenannte Bleichware bekannten Industrieprodukte ein besseres und echteres Blau als Indigo zu finden, ist bekanntlich bisher durch die in den Handel gelangenden „Indanthrene“ nicht in befriedigender Weise gelöst worden, insofern diese in direkter Färbung wohl eine hervorragende Wasch- und Kochechtheit zeigen, aber den Nachteil besitzen, daß ihre Nuance schon in verhältnismäßig schwachen Chlorlösungen vergrünt. Dieser Nachteil wird zwar durch das bekannte einstündige Dämpfen der geseiften Färbung bei 0,5 Atm. etwas vermindert, es gelingt aber weder durch länger fortgesetztes noch auch durch öfter wiederholtes Dämpfen unter Einhaltung der angeführten Arbeitsbedingung eine weitergehende Erhöhung der Widerstandsfähig-

keit der Färbungen gegen Chlor zu erreichen. Ebenso wenig zeigt eine Erhöhung des Dampfdruckes auf 2 bis 3 Atm. irgendwelche nennenswerten Vorteile in der genannten Richtung.

Es wurde nun auf Grund eingehender Versuche festgestellt, daß sich ein überraschender Effekt nicht nur in bezug auf Lebhaftigkeit der Nuance, sondern auch hinsichtlich der Bleich- bzw. Chlorechtheit der mit Indanthrenen hergestellten Färbungen erzielen läßt, wenn man den Druck beim Dämpfen über das in der einschlägigen Industrie übliche Höchstmaß von 2 Atm. hinaus auf 4 bis 5 Atm. erhöht. Bei Einhaltung dieser Arbeitsbedingung bzw. bei der einem solchen Drucke entsprechenden Reaktionstemperatur scheint eine chemische Veränderung des Farbstoffes einzutreten, die durch gesättigten Dampf unterhalb 4 Atm.

nicht zustande kommt und sich nicht nur in der erhöhten Frische der erzeugten Nuance, sondern auch darin zu erkennen gibt, daß der Farbstoff nunmehr der Einwirkung selbst verhältnismäßig starker Chlorlösungen länger standhält als die Baumwollfaser, so daß man solcherart in der Lage ist, Hellblau und Mittelblau von einer für die Zwecke der Textilindustrie entsprechenden Echtheit herzustellen.

Das Verfahren läßt sich selbstverständlich mit dem gleichen Erfolge auch auf solche Färbungen anwenden, bei deren Herstellung Indanthren in Verbindung mit geeigneten anderen Farbstoffen in Anwendung gebracht wurde.

So ermöglicht es z. B., in einfacher Weise ein bleich- bzw. chlorechtes Dunkelblau aus Indanthren zu erzeugen, indem man dieses mit dem außerordentlich echten Alizarineisenlack (Lila) kombiniert und bei 4 bis 5 Atm. dämpft. Zur praktischen Durchführung des Färbeprozesses wird in diesem Falle die zu färbende Ware in bekannter Weise mit Indanthren grundiert und dann entweder nach erfolgtem Ölen und Trocknen oder unmittelbar mit einer Eisenbeize versehen, die sowohl mit Gerbstoff fixiert, als auch in Form einer alkalischen Beize an-

gewendet werden kann. Hierauf wird mit blauschichtigem Alizarin ausgefärbt, von welchem hierzu ungefähr die halbe Menge des angewendeten Indanthrens erforderlich ist. Schließlich wird die so behandelte Ware, nachdem sie nötigenfalls noch geölt und getrocknet wurde, 1 bis 2 Stunden hindurch bei 4 bis 5 Atm. gedämpft, wodurch das Indanthren vollständig chlorecht gemacht und gleichzeitig der gebildete Alizarinlack endgültig fixiert wird.

Das solcherart erzeugte Dunkelblau ist vollständig durchgefärbt, reib- und manglecht und zeichnet sich durch einen bisher unerreichten Grad von Bleich- bzw. Chlorechtheit aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzielung chlor- und bleich echter Färbungen mittelst Indanthren, darin bestehend, daß man die in bekannter Weise hergestellten reinen oder mit geeigneten Mischfarbstoffen z. B. behufs Erzeugung von Dunkelblau mit Alizarineisenviolett kombinierten Indanthrenfärbungen bei einem Dampfdruck von 4 bis 5 Atm. bzw. der entsprechenden Temperatur dämpft.

No. 177952. (B. 41299.) Kl. 8 m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittelst der Farbstoffe der Indanthrenklasse.

Vom 31. Oktober 1905.

Ausgelegt den 9. Juli 1906. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

Es wurde ein Verfahren gefunden, mittelst dessen es gelingt, mit den Farbstoffen der Indanthrenklasse auf Baumwollstückware leicht und ohne besondere Einrichtungen vollkommen gleichmäßige und besonders gut durchgefärbte Nuancen, wie solche auf andere Weise bis jetzt nicht erhalten werden konnten, zu erzeugen.

Das Verfahren ist folgendes: Der ausgekochte oder gebleichte Baumwollstoff wird mit dem leicht verdickten Farbstoff entweder auf der Druckmaschine wie üblich gepflatscht und getrocknet oder auf der Klotzmaschine geklotzt, eventuell getrocknet oder direkt ungetrocknet aufgerollt. Der so präparierte Stoff wird alsdann mit einer alkalischen Reduktionslösung von Hydrosulfit, Zinnsalz, Eisenvitriol usw. behandelt, gespült, gesäuert und in der üblichen Weise fertig gemacht. Durch diese alkalischen Reduktionslösungen wird der auf der Ware gleichmäßig verteilt und mechanisch befestigt

gewesene Farbstoff offenbar vorübergehend in seine Hydroverbindung verwandelt und in dieser Form sofort von der Faser fixiert. Das Entwicklungsbad nimmt dabei so gut wie keinen Farbstoff auf. Mit Indigo erhält man nach diesem Verfahren keine brauchbaren Resultate, da sich dieser, selbst bei einem Überschuß an Reduktionsmitteln, nicht genügend rasch zu reduzieren vermag.

Für das vorliegende Verfahren eignen sich sämtliche Farbstoffe der Indanthrenklasse, d. h. das Indanthren S und C selbst sowie alle anderen Küpenfarbstoffe der Anthrazenreihe. Als Beispiele solcher Farbstoffe seien genannt das Flavanthren, Melanthren (Patentschrift 157685), Fuscanthren (Patentschrift 160814), Cyananthren und Violanthren (französische Patentschrift 349531). Alle diese Farbstoffe können entweder allein oder im Gemisch miteinander Verwendung finden.

Beispiele:

Pflatsch- oder Klotzfarbe: 10 bis 200 g Farbstoff werden mit etwa 125 g Verdickung (Leim, Gummi usw.) langsam und gleichmäßig zur Vermeidung von Picots angeteigt, mit Wasser auf 1 l verdünnt und durch ein feinschichtiges Tuch passiert. Der Stoff wird mit dieser Farbe entweder auf der Druckmaschine wie üblich gepflatscht und getrocknet oder auf der Klotzmaschine geklotzt eventuell getrocknet oder direkt ungetrocknet aufgerollt.

Der so imprägnierte Stoff wird dann auf dem Jigger während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde durch ein Entwicklungsbad von etwa 300 l Wasser, 7,5 l Natronlauge 30° Bé., 3 l Hydrosulfitlösung aus 3,3 kg Hydrosulfit Pulver konz. B. A. S. F., 25 l Wasser und $1\frac{3}{4}$ l Natronlauge 30° Bé. bei etwa 60 bis 65° C genommen,

dann wird gut gespült, kurz mit 2 ccm Schwefelsäure 66° Bé. im Liter Wasser abgesäuert, gespült und kochend geseift.

Für ganz helle Nuancen kann man auch durch einmaliges Passieren der gepflatschten oder geklotzten Stoffe im Hydrosulfitnatronlaugebad auf der Kontinuebreitwaschmaschine entwickeln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittelst der Farbstoffe der Indanthrenklasse, darin bestehend, daß man den Stoff mit dem verdickten Farbstoff pflatscht oder klotzt und darauf mit einer alkalischen reduzierenden Lösung von Hydrosulfit, Eisenvitriol, Zinnsalz usw. behandelt.

No. 180069. (F. 17835.) KL. 8 n. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren.

Vom 29. Juli 1903.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Die blauen und gelben Farbstoffe, welche nach patentierten Verfahren aus β -Amidoanthrachinon mittelst Ätzalkalien oder Aluminiumchlorid bzw. mittelst ähnlich wirkender Reagentien hergestellt werden (Indanthren und Flavanthren), sind sogenannte Küpenfarbstoffe, zu deren Fixierung auf der pflanzlichen Faser Reduktionsmittel bei Gegenwart von Alkalien Anwendung finden.

Das Bedrucken pflanzlicher Fasern mit diesen Farbstoffen besteht nur darin, daß man die genannten Farbstoffe zusammen mit Alkali, mit oder ohne Zusatz eines Reduktionsmittels, aufdruckt und dann dämpft, oder darin, daß man ein Gemisch des Farbstoffes mit einem Reduktionsmittel aufdruckt, und zwar ohne Alkali, dann aber die Ware durch ein alkalisches Bad passiert.

Als Reduktionsmittel werden Zinnoxidul- oder Eisenoxydulverbindungen je für sich allein oder in Mischung, außerdem noch Hydrosulfit oder Glukose empfohlen (vergl. die Patentschrift 132402).

Diesen Druckmethoden haften nun erhebliche Übelstände an, indem die vorgeschlagenen Reduktionsmittel, insbesondere bei Gegenwart von Alkali, zu unbeständig sind, die Reduktion zu früh einleiten oder beim

Stehen der Druckfarben an der Luft zu rasch unwirksam werden.

Jene Methoden aber, welche zur Auslösung der Reduktionswirkung der nachfolgenden Passage durch ein alkalisches Bad bedürfen, ergeben zumeist durch Fließen der Druckfarben kein reines Weiß und schließen wegen der zumeist schädlichen Wirkung des alkalischen Bades die Kombination mit vielen anderen Farbstoffen aus.

Es wurde nun in weiterer Verfolgung des dem Patente 173878 zugrunde liegenden Gedankens gefunden, daß das dort beschriebene, auf die Anwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165280 gegründete Druckverfahren auch vorteilhafte Verwendung zur Fixierung von Indanthren oder Flavanthren finden kann.

Ebenso wie bei dem Indigodrucke des Patentes 173878 werden durch Vermischen obiger Farbstoffe mit den haltbaren Hydrosulfitverbindungen bei Gegenwart starker Alkalien Druckfarben von sehr guter Haltbarkeit erhalten, bei denen erst im Dampfe Hydrosulfit regeneriert und dadurch eine glatte Befestigung des Farbstoffes ermöglicht wird.

Die neue Druckmethode sei an folgenden Beispielen veranschaulicht:

Beispiel 1.

120 g Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, Titerwert 48 (1 g = 48 ccm Indigolösung 15/1000), werden mit
 80 g Wasser gelöst, diese kalte Lösung eingerührt in
 650 g alkalische Verdickung und hierauf zugegeben
 150 g Indanthrenteig
 1000 g.

Alkalische Verdickung. 100 g Britishgum, 900 g Natronlauge 40° Bé. Nach dem Drucken wird gut getrocknet und die bedruckte Ware hierauf 3 bis 5 Minuten durch eine 100° C heiße und luftfreie Dampfatmosfera passiert, hierauf gut gewaschen, eventuell noch geseift, gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2.

Wie Beispiel 1, aber unter Verwendung von Flaventhrenteig.

Beispiel 3.

Wie Beispiel 1, aber an Stelle 120 g der Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits hier 180 g Acetaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, Titer 32 (1 g = 32 ccm Indigolösung 15/1000).

Beispiel 4.

Wie Beispiel 3, aber unter Verwendung von Flavanthrenteig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken von Indanthren und Flavanthren auf vegetabilische Faser, gekennzeichnet durch die Anwendung der Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165280 bei Gegenwart starker ätzender Alkalien in den Druckfarben.

Fr. P. 349376 vom 21. März 1904.

No. 162824. (F. 18139.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden.

Vom 30. Oktober 1903.

Ausgelegt den 17. April 1905. — Erteilt den 10. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß Halogenanthrachinone das Halogenatom gegen den Aminoanthrachinonrest auszutauschen vermögen. Es ist durch dieses Verfahren eine ganz neue Klasse von Anthrachinonderivaten erschlossen, welche wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Farbstoffen bilden. Vermöge ihres eigenartigen Charakters als Dianthrachinonimide, für welche Körperklasse Repräsentanten bisher noch nicht bekannt waren, kommt diesen neuen Produkten ein erhebliches technisches Interesse zu. Das Verfahren zur Darstellung dieser Körper besteht im allgemeinen darin, daß man das Halogenanthrachinon mit dem Aminoanthrachinonderivat am besten bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels erwärmt. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren zur Kondensation von Halogenanthrachinonderivaten mit Aminen der aliphatischen bzw. der Benzol- und Naphthalinreihe ist es bei vorliegendem Verfahren zwecks glatter Durchführung der Kondensation erforderlich, die Reaktion in Gegenwart von Metallsalzen, wie z. B. Kupferchlorid, vorzunehmen, die anscheinend als Kontaktsubstanzen wirken.

Beispiel 1.

Man erwärmt ein Gemisch von 4,8 kg 1-Chloranthrachinon, 4,4 kg 1-Aminoanthrachinon, 2 kg entwässertes Natriumacetat, 0,4 kg Kupferchlorid und 100 kg Nitrobenzol zum Sieden, bis eine herausgenommene Probe beim Abkühlen auf 100° zu einem Kristallbrei erstarrt. Man läßt nun auf 100° abkühlen, saugt heiß ab und wäscht mit Alkohol und mit Wasser aus, wobei man das gebildete Dianthrachinonimid in roten Kristallen fast rein erhält. Falls nötig, kristallisiert man das Produkt aus Anilin oder Nitrobenzol um. Das so erhaltene Dianthrachinonimid besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt und ist in organischen Solventien sehr schwer löslich mit roter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grasgrün, bei Anwesenheit von Borsäure tiefblau und gibt dann ein Spektrum, bestehend aus einem breiten Band im Orange und einer verwaschenen Absorption im Grün. Beim Erhitzen der Schwefelsäurelösung auf 200° tritt ein Farbumschlag nach Rot ein.

Beispiel 2.

In 200 kg Nitrobenzol werden 10 kg 1-Chloranthrachinon und 5 kg 1·8-Diaminoanthrachinon heiß gelöst, hierzu 5 kg entwässertes Natriumacetat und 0,5 kg Kupferchlorid zugesetzt und die Mischung 1 bis 2 Stunden zum Kochen erhitzt. Es kristallisieren bereits in der Wärme dunkelrote, mikroskopische kleine Nadeln des Kondensationsproduktes aus der Schmelze heraus.

Die Eigenschaften dieses und der folgenden Produkte sind in einer Tabelle am Schluß zusammengestellt.

Beispiel 3.

11,5 kg 1·5-Dichloranthrachinon, 18 kg 2-Aminoanthrachinon, 10 kg Kaliumacetat, 1 kg Kupferacetat und 150 kg Nitrobenzol werden 3 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem dicken Brei, der unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner brauner Nadeln erscheint.

Beispiel 4.

12 kg 1·8-Dibromanthrachinon, 14 kg 1-Aminoanthrachinon, 5 kg Natriumacetat, 1 kg Kupferacetat und 150 kg Nitrobenzol werden so lange zum Sieden erhitzt, bis die Menge der schon in der Hitze sich ausscheidenden glänzenden Kristalle nicht mehr zunimmt.

Beispiel 5.

14,7 kg 1-Chlor-4-nitroanthrachinon, 5,5 kg 1·5-Diaminoanthrachinon, 5 kg Natriumacetat, 1 kg Kupferchlorid und 100 kg Nitrobenzol werden 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen braunen Nadeln ab.

Beispiel 6.

In 200 kg Nitrobenzol werden 12,9 kg 1-Chlor-4-oxyanthrachinon, 12 kg 1-Amino-4-oxyanthrachinon, 7 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferchlorid eingetragen und die Masse 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprüngliche gelbrote Farbe der Schmelze ist alsdann verschwunden; es haben sich bronzeglänzende Kristalle ausgeschieden, die durch Filtration von der wenig gefärbten Mutterlauge getrennt werden.

Beispiel 7.

Ersetzt man in Beispiel 6 das 1-Chlor-4-oxyanthrachinon durch die äquivalente Menge (15,8 kg) 1-Brom-4-methylaminoanthrachinon, so erhält man eine blaugrüne Schmelze, aus der das Kondensationsprodukt in schwarzen Nadeln auskristallisiert.

Kondensationsprodukt aus	Aussehen	Lösung in warmem Nitrobenzol	Lösung in 96prozentiger Schwefelsäure	Lösung in Schwefelsäure + Borsäure
1-Chloranthrachinon + 1-Aminoanthrachinon	rote gestreckte Rhomben	gelbrot	gelbgrün	blau
1-Chloranthrachinon + 1·8-Diaminoanthrachinon	braunrotes Kristallmehl	blaurot	grün	violettblau
1·5-Dichloranthrachinon + 2-Aminoanthrachinon	braunes Pulver	braungelb	schmutziggrün	schmutzigblaugrün
1·8-Dibromanthrachinon + 1-Aminoanthrachinon	dunkelbraunes Kristallmehl	rot	grünlichgelb	schmutzigblauviolett
1·4-Nitrochloranthrachinon + 1·5-Diaminoanthrachinon	violettbraun	rotgelb	gelb	grau
1·4-Chloroxyanthrachinon + 1·4-Aminooxyanthrachinon	bronzeglänzende dunkle Nadeln	blau	lauchgrün	schmutzigviolett
1-Brom-4-methylaminoanthrachinon + 1·4-Aminoxyanthrachinon	schwarze Nadeln	blaugrün	grünblau	schmutziggrün, in der Wärme violett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden, darin bestehend, daß man Halogen-

anthrachinonderivate mit Aminoanthrachinonderivaten unter Zusatz von Metallsalzen, z. B. Kupferchlorid, erwärmt.

No. 174699. (B. 38881.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

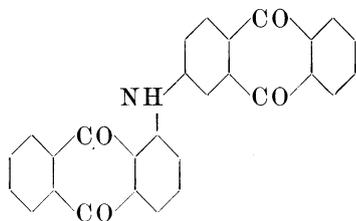
Verfahren zur Darstellung eines Dianthrachinonimids.

Zusatz zum Patent 162824 vom 30. Oktober 1903.

Vom 4. Januar 1905.

Ausgelegt den 9. April 1906. — Erteilt den 9. Juli 1906.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden durch Kondensation von Halogenanthrachinonderivaten mit Aminoanthrachinonen unter Zusatz von Metallsalzen geschützt. Man kann nach diesem Verfahren z. B. durch Kondensation von 1-Chloranthrachinon mit 2-Aminoanthrachinon zum Dianthrachinonylamin von der Formel:



gelangen.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen im Hauptpatent nicht besonders beschriebenen Körper glatter und in besserer Ausbeute erhält, wenn man gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes 2-Chloranthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon kondensiert.

Beispiel:

2,4 kg 2-Chloranthrachinon, 2,7 kg 1-Aminoanthrachinon und 100 kg Naphthalin werden

unter Zusatz von 2,5 kg wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 kg Kupferchlorid 15 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das Naphthalin durch Auskochen mit Toluol entfernt, wobei das Dianthrachinonylamin in schönen metallglänzenden Kriställchen zurückbleibt. Dasselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe; in den meisten Lösungsmitteln ist es äußerst schwer löslich; aus Nitrobenzol oder Anilin kann es umkristallisiert werden.

Das Dianthrachinonylamin ist auf verschiedene Weise in Farbstoffe überführbar; z. B. erhält man daraus durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (mit oder ohne Borsäurezusatz) bei 100 bis 130° einen ungebeizte Wolle in braunroten Tönen anfärbenden Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahren des Hauptpatentes 162824, darin bestehend, daß man 1-Aminoanthrachinon auf 2-Chloranthrachinon in Lösungs- bzw. Suspensionsmitteln und in Gegenwart von Metallsalzen einwirken läßt.

A. P. 814137 vom 31. Oktober 1905. M. H. Isler (B. A. S. F.).

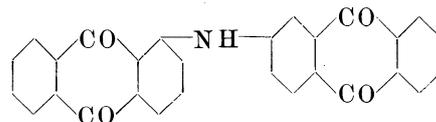
No. 178129. (F. 20594.) KL. 22b. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung eines grünen Küpenfarbstoffes.

Vom 2. September 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Behandelt man das beispielsweise nach dem Verfahren der Patentschrift 162824 durch Kombination von α -Aminoanthrachinon mit β -Chloranthrachinon erhältliche α - β -Dianthrachinonimid



mit Nitrierungsmitteln, z. B. starker Salpetersäure, so erhält man einen Nitrokörper, welcher die bemerkenswerte Eigenschaft zeigt, beim Behandeln mit Reduktionsmitteln leicht einen grünen küpenfärbenden Farbstoff von hervorragenden Echtheitseigenschaften zu liefern. Was den dabei stattfindenden Prozeß anbelangt, so kann man etwa annehmen, daß im Laufe oder nach erfolgter Reduktion zwischen zwei in Orthostellung zur Imidgruppe befindlichen Aminogruppen Ammoniakabspaltung unter Bildung eines Azinringes stattfindet.

Das zur Anwendung gelangende α - β -Dianthrachinonimid bildet dunkelbraune Nadeln von sehr hohem Schmelzpunkt; es ist sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blaugrüner Farbe, welche auf Zusatz von Bor-säure erst blau und beim Erwärmen violett wird. Der Nitrokörper wird z. B. wie folgt erhalten: 20 kg α - β -Dianthrachinonimid werden unter Rühren in 110 kg 95 prozentiger Salpetersäure eingetragen, indem man durch äußere Kühlung Sorge trägt, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Dann erwärmt man auf 60 bis 70°, bis eine klare braune Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen scheidet sich der Nitrokörper in goldgelben glänzenden Blättchen ab, welche abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Das so erhaltene Produkt ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure. In rauchender Schwefelsäure von 40 pCt löst es sich mit brauner Farbe. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird das Produkt unter Braunfärbung verändert. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin erhält man eine grüne Schmelze, aus welcher sich der grüne Küpenfarbstoff in mikroskopischen Kristallen abscheidet.

Aus einem Färbebad, welches neben dem Nitrokörper noch Traubenzucker und Natronlauge enthält, wird Baumwolle beim Erwärmen in echten olivgrünen Nuancen angefärbt.

Statt starker Salpetersäure kann man, wie schon erwähnt, auch andere Nitrierungsmittel, z. B. Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, anwenden.

Die Farbstoffdarstellung wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel 1.

20 kg des Nitrokörpers des α - β -Dianthrachinonimids werden in wäßriger Suspension mit einer Lösung von 50 kg Natriumsulfhydrat versetzt und das Ganze zum Kochen erhitzt. Die Masse färbt sich erst schmutzigrün, dann rot, und gleichzeitig scheidet sich ein grün-schwarzer kristallinischer Niederschlag ab. Nach kurzem Kochen wird der Farbstoff abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen.

Das so erhaltene Produkt stellt ein grün-schwarzes Pulver dar, welches in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb; beim Eingießen in Wasser scheiden sich grüne Flocken ab. In rauchender Schwefelsäure von 40 pCt löst sich das Produkt mit brauner Farbe.

In der Küpe färbt das Produkt ungebeizte Baumwolle in schönen blaugrünen Nuancen von hervorragender Echtheit.

Beispiel 2.

20 kg des oben erwähnten Nitrokörpers werden mit 200 kg Phenylhydrazin vorsichtig zum Kochen erhitzt. Die Masse färbt sich grün, und bald scheidet sich der Farbstoff in feinen grünen Kristallen ab, welche nach dem Erkalten und Verdünnen der Schmelze mit Alkohol abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden.

Statt der in den obigen Beispielen benutzten Reduktionsmittel können auch andere angewendet werden, wie z. B. Zinnchlorür in saurer oder alkalischer Lösung usw. Man kann auch die Reduktion des Nitrokörpers mit der Herstellung der Küpe in einer Operation vereinigen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines grünen Küpenfarbstoffes, darin bestehend, daß man auf den durch Behandlung von α - β -Dianthrachinonimid mit Nitrierungsmitteln erhältlichen Nitrokörper Reduktionsmittel einwirken läßt.

Fr. P. 367526 vom 8. Juni 1906. E. P. 13057 vom 6. Juni 1906 (Bad. Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 366005 vom 8. Mai 1906; E. P. 5890 vom 10. März 1906; 10866 vom 9. Mai 1906 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

No. 184905. (B. 42851.) Kl. 22b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen.

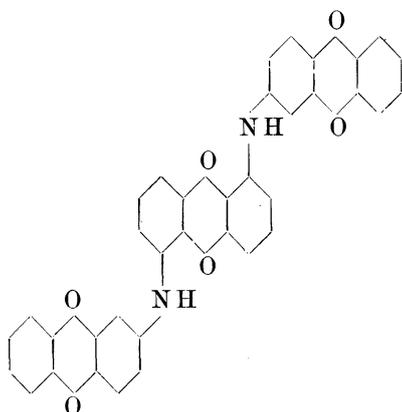
Vom 19. April 1906.

Ausgelegt den 17. Januar 1907. — Erteilt den 25. März 1907.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von 2 Molekülen 2-Chloranthrachinon auf 1 Molekül 1·5-Diaminoanthrachinon eine neue Verbindung entsteht, welche bei der Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

$$C = 77,2, H = 3,3, N = 4,3.$$

Ein Körper von der Zusammensetzung



müßte bei der Elementaranalyse folgende Werte ergeben:

$$C = 77,5, H = 3,4, N = 4,3.$$

Es scheint somit der erste Repräsentant einer Körperklasse gefunden zu sein, in welcher drei Anthrachinonkerne unter Vermittelung von Stickstoff miteinander verbunden sind.

Analog mit dem 1·5-Diaminoanthrachinon reagieren andere Diaminoanthrachinone, z. B. die aus den im Patent 72685 beschriebenen α - bzw. δ -Dinitroanthrachinonen durch Reduktion erhältlichen Diaminoanthrachinone.

Beispiel:

20 kg 2-Chloranthrachinon, 10 kg 1·5-Diaminoanthrachinon, 15 kg Natriumacetat (ent-

wässert), 3 kg Kupferchlorür (oder Chlorid), 600 kg Naphthalin (oder Nitrobenzol) werden 15 bis 20 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die neue Verbindung kristallisiert bereits aus kochendem Nitrobenzol vollkommen aus. Es wird heiß filtriert, mit Toluol nachgewaschen, um etwaiges Naphthalin oder Nitrobenzol zu entfernen, hierauf mit Salzsäure oder Eisessig und zuletzt mit Wasser behandelt, wobei Natriumacetat bzw. -chlorid und die Kupfersalze in Lösung gehen. Der Rückstand ist die eingangs beschriebene Verbindung. Dieselbe ist so gut wie unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Eisessig, Chinolin usw., unlöslich in Wasser, Alkalien, Salzsäure. In Schwefelsäure von 66° Bé. löst es sich mit reiner flaschengrüner Farbe, die beim Erwärmen in ein reines Grünblau umschlägt.

Die Verbindung bildet ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung von Farbstoffen. So gelangt man z. B. durch Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure ohne bzw. unter Zusatz von Borsäure zu grüngrau bis bordeauxrot färbenden sauren Wollfarbstoffen.

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung erhält man eine gelbrote Küpe, aus der Baumwolle in roten Nuancen angefärbt wird, die von einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren, Chlor und Licht sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man Diaminoanthrachinone, insbesondere 1·5-Diaminoanthrachinone, α - und δ -Diaminoanthrachinone mit zwei Molekülen 2-Chloranthrachinon kondensiert.

Fr. P. 365920 vom 6. Mai 1906.

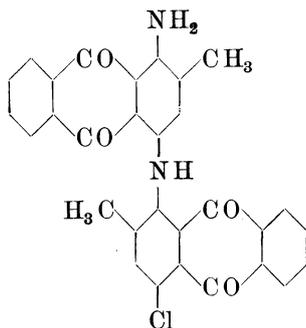
No. 176956. (B. 39647.) Kl. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 4. April 1905.

Ausgelegt den 5. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Es wurde gefunden, daß 4-Halogen-1-amidoanthrachinone, welche in Orthostellung zur Amidogruppe substituiert sind, bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure und darauffolgender Einwirkung von Phenolen, Aminen oder deren Derivaten in wertvolle neue Anthrazen-derivate übergeführt werden. Es entsteht auf diese Weise z. B. aus 4-Chlor-1-amido-2-methylantrachinon eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitutionsformel:



zukommt. Es wären danach also zwei Moleküle des Chloramidomethylantrachinons unter Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure zu einem Dianthrachinonylaminderivat zusammengetreten. Analog verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer Halogenamidoanthrachinone der eingangs gekennzeichneten Art, z. B. beim 4·2-Dihalogen-1-amidoanthrachinon, auch bei solchen Verbindungen, welche zweimal eine Halogen- und eine Amidogruppe zueinander in der Stellung 1·4 enthalten, z. B. beim 1·5-Diamido-2·4·6·8-tetrahalogenanthrachinon usw.

Es ist anzunehmen, daß zunächst bei der Einwirkung der Salpeterschwefelsäure ein Nitramin entsteht, und daß infolge der Anwesenheit der Nitrogruppe im Amidorest letzterer gegen eine komplizierte Reaktion geschützt ist. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Phenolen oder Aminen findet dann vermutlich eine Abspaltung nicht nur von Halogen, sondern zugleich der Nitrogruppe aus dem Nitramin statt; daß jene Körper nicht an dem Aufbau des Moleküls teilnehmen, ergibt sich daraus, daß aus dem gleichen Ausgangsmaterial bei Anwendung von verschiedenen Phenolen und ebenso bei Verwendung einesamins statt eines Phenols stets dasselbe Endprodukt entsteht.

Die auf diese Weise dargestellten Anthrachinonderivate lassen sich durch Behandlung mit sulfierenden Agentien, z. B. rauchender Schwefelsäure und Borsäure, in Sulfosäuren überführen, welche ungebeizte Wolle aus saurem Bade in blauen Tönen von ausgezeichneter Licht-, Wasch-, Walk-, Schwefel-, Karbonisier- und Dekaturechtheit anfärben.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

10 kg 4-Chlor-1-amido-2-methylantrachinon werden in der Kälte gelöst in 100 kg Schwefelsäure von 66° Bé. und hierauf ebenfalls in der Kälte versetzt mit 12 kg Nitriersäure (enthaltend etwa 20 bis 21 pCt HNO_3). Die Masse färbt sich sofort intensiv rotbraun. Nach etwa 1- bis 2stündigem Rühren trägt man 10 bis 15 kg Phenol ein, worauf die Schmelze sofort eine schöne tiefblaue Farbe annimmt, welche jedoch nicht dem reinen Endprodukt eigen ist. Nach 2 bis 3 Stunden Rühren wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Aus 20 bis 30 Teilen Naphthalin kristallisiert die Substanz dunkelblaue Kristallfitter. Dieselben sind unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Xylol mit violetter Farbe, etwas leichter löslich in Nitrobenzol und Anilin mit blauer Farbe. Die Farbe der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und Monohydrat ist rotviolett, die der Lösungen in Oleum von 23 bis 70 pCt ist grün.

An Stelle von Phenol lassen sich auch andere Phenole oder Phenolderivate, wie Resorzin, Pyrogallol, α - und β -Naphthol, Gallussäure usw., oder auch Amidverbindungen, z. B. Anilin, α - und β -Naphthylamin, 1·5-Naphthylendiamin, Anthranilsäure oder dergl., verwenden.

Um aus der Verbindung die Farbstoff-sulfosäure darzustellen, kann man folgendermaßen verfahren:

10 kg des wie vorstehend erläutert erhaltenen blauen Farbkörpers werden in 100 bis 200 kg rauchende Schwefelsäure von z. B. 45 pCt SO_3 -Gehalt und 10 kg getrocknete Borsäure eingetragen und hierauf 1 bis 2 Stunden auf 100 bis 120° C erhitzt.

Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Farbstoff filtriert und mit schwacher Kochsalzlösung neutral gewaschen. Zum Färben wird er am besten in Teigform verwendet; er erzeugt auf gebeizter und auf ungebeizter Wolle kräftige blaue Nuancen.

Der Farbstoff zeigt folgende Eigenschaften:

Lösung in	kalt	heiß
Wasser	blau	blau
Verdünnte Natronlauge	blau	blau
Anilin	blau	blau
Pyridin	blau	blau
Nitrobenzol	blau	blau
Eisessig	violett- blau	violett- blau
Eisessig + Schwefelsäure	zwiebel- rot	zwiebel- rot
Schwefelsäure 66° Bé.	violett	violett
Schwefelsäure + Borsäure	violett	grün
Schwefelsäure + Salpetersäure	rotbraun	Ent- färbung
Schwefelsäure + Chromsäure	gelb- braun	Ent- färbung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man 4-Halogen-1-amidoanthrachinone, welche in Orthostellung zur Amidogruppe substituiert sind, mit Salpeterschwefelsäure und darauf mit Phenolen oder Aminen bezw. deren Derivaten behandelt und das Reaktionsprodukt sulfiert.

A. P. 831002 vom 4. Dezember 1905 M. H. Isler (B. A. S. F.). E. P. 19132 vom 21. September 1905. Fr. P. 357138 vom 23. August 1905.

No. 171939. (B. 36755.) KL. 12p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen.

Vom 26. März 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Bekanntlich liefert das β -Aminoalizarin bei der Kondensation mit Glycerin, z. B. in schwefelsaurer Lösung, das Alizarinblau, d. h. das Chinolin des Alizarins. Aller Voraussicht nach hätte also das β -Aminoanthrachinon bei analoger Behandlung das von Graebe (Annalen 201, 349) beschriebene Anthrachinolinchinon liefern müssen.

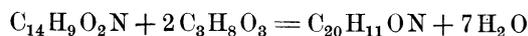
Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Reaktion bei der Verwendung von β -Amidoanthrachinon anders verläuft, indem sie über die Chinolinringbildung hinausgeht und ein zweites Molekül Glycerin miteinbezieht. Ein analoges Verhalten zeigen andere Aminoanthrachinone, welche eine Aminogruppe in β -Stellung enthalten.

Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten der β -Aminoanthrachinone vom Verhalten des β -Aminoalizarins und seiner Derivate wird darin gesehen, daß die in letzterem enthaltenen Hydroxylgruppen dem Eintritt eines zweiten Moleküls Glycerin im Wege stehen.

Die Kondensation der β -Aminoanthrachinone mit Glycerin kann in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Nitrobenzol oder ähnlich wirkenden Agentien vorgenommen werden. Die entstehenden Kondensationsprodukte besitzen basische Eigenschaften. Sie scheiden sich beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser in gelben Flocken größtenteils aus. Der Rest

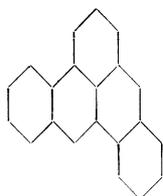
kann aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkalien abgeschieden werden. Die Produkte lösen sich in konzentrierter Salzsäure teilweise unter Bildung von Salzen auf, welche mit Wasser wieder dissoziieren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun mit starker moosgrüner Fluoreszenz.

Das Kondensationsprodukt aus β -Aminoanthrachinon und Glycerin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder mehrerer, einander sehr ähnlicher Verbindungen basischer Natur. Als wesentlicher Bestandteil kann ein in schönen gelben Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkte 251° C und der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ isoliert werden. Er scheint durch Kondensation von 1 Molekül β -Aminoanthrachinon mit 2 Molekülen Glycerin nach der Gleichung

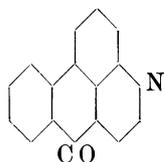


entstanden zu sein.

Das Kondensationsprodukt aus β -Aminoanthrachinon und Glycerin von der empirischen Formel $C_{20}H_{11}ON$ soll als „Benzanthronchinolin“ bezeichnet werden (analog der Bezeichnung Anthrachinonchinolin) und besitzt wahrscheinlich folgende Konstitution:



hierbei ist der stickstofffreie Ring



als Benzanthron bezeichnet. (Über die relative Stellung des Benzanthronringes zum Pyridinring im „Benzanthronchinolin“ herrscht zurzeit keine Gewißheit.)

Beispiel:

18 Gewichtsteile β -Aminoanthrachinon werden in 240 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° B \acute{e} . gelöst und im Rührkessel mit 38 Gewichtsteilen Eis versetzt. Zu dieser Mischung werden 16 Gewichtsteile Glycerin hinzugefügt, und es wird die Schmelze dann auf etwa 155° C erhitzt; unter Gelbfärbung tritt eine Reaktion ein, nach deren Beendigung die erkaltete Schmelze in Eiswasser gegossen wird.

Das Kondensationsprodukt scheidet sich in gelben Flocken ab; es wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt zeigt folgende Eigenschaften:

Es ist ein gelbliches Pulver, das in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig teilweise leicht löslich mit gelber Farbe ist; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun mit starker moosgrüner Fluoreszenz; in konzentrierter Salzsäure löst sich das Produkt teilweise mit gelber Farbe unter Bildung eines durch Wasser zerlegbaren Salzes. Durch Umkristallisieren aus Toluol erhält man aus diesem Rohprodukt zwei Verbindungen, nämlich das „Benzanthronchinolin“ vom Schmelzpunkt 251° C und sodann in beträchtlicher Menge einen zweiten Körper, welcher den Schmelzpunkt 232 bis 234° C zeigt. Beide liefern beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien einen im Handel unter dem Namen „Cyan-

anthren“ erhältlichen violettblauen Küpenfarbstoff. Das Produkt vom Schmelzpunkt 232 bis 234° C zeigt auf den ersten Blick alle Eigenschaften einer einheitlichen chemischen Verbindung. Bei öfterem Wechsel der Lösungsmittel gelingt es jedoch schließlich, es in Benzanthronchinolin und einen Körper vom Schmelzpunkt 322° C zu zerlegen, dieses liefert bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_9O_2N$ stimmen; es liegt also hier ein Isomeres des eingangs zitierten Graebeschen Anthrachinonchinolins vor.

Ganz analoge Produkte liefern z. B. 2·6- und 2·7-Diamidoanthrachinon sowie die Sulfosäuren der genannten Aminoanthrachinone. So gibt die β -Aminoanthrachinonsulfosäure (vergl. Beispiel I der Patentschrift 138134 der Kl. 12q.) mit Glycerin und Schwefelsäure kondensiert ein Produkt, das im trockenen Zustande ein gelbliches Pulver darstellt, welches in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heißem Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Verdünnte Natronlauge löst es leicht mit gelbbraunen Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun mit stark grüner Fluoreszenz. Konzentrierte Salzsäure löst die Sulfosäure ebenfalls mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser wird sie in gelben Flocken wieder abgeschieden.

Die Kondensationsprodukte aus 2·6- bzw. 2·7-Diaminoanthrachinon sind braune bis braunschwarze Pulver, die in Wasser unlöslich sind und sich in heißem Alkohol, Eisessig usw. teilweise leicht mit rotgelber Farbe lösen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb mit stark gelbgrüner Fluoreszenz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronchinolinen, darin bestehend, daß man β -Aminoanthrachinon oder andere eine β -Aminogruppe enthaltende Aminoanthrachinone mit Ausnahme des 1·2-Dioxy-3-aminoanthrachinons und seiner Derivate mit Glycerin unter Zusatz von Kondensationsmitteln erwärmt.

A. P. 786085 vom 17. November 1904, O. Bally (Bad. Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 349531 vom 21. Dezember 1904. E. P. 16538 vom 26. Juli 1904.

No. 172609. (B. 37528.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 26. März 1904.

Ausgelegt den 22. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

In der Patentschrift 171939 wurde gezeigt, daß sich gewisse Amidoanthrachinone, nämlich solche, welche eine Amidogruppe in β -Stellung enthalten, mit Glycerin zu neuen, bisher unbekanntem Anthrazenderivaten kondensieren lassen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Kondensationsprodukte bei der Behandlung mit kaustischen Alkalien neue wertvolle Küpenfarbstoffe liefern.

Die Umwandlung der Kondensationsprodukte in Farbstoffe erfolgt in ganz analoger Weise wie die Darstellung des Indanthrens.

Das Verfahren wird an folgenden typischen Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

Überführung des Kondensationsproduktes aus β -Amidoanthrachinon und Glycerin in den Farbstoff.

1 Gewichtsteil des nach dem Verfahren der Patentschrift 171939 dargestellten Kondensationsproduktes aus β -Amidoanthrachinon, Glycerin und Schwefelsäure wird bei etwa 150° C in 6 Gewichtsteile geschmolzenes Kalihydrat eingetragen. Die Temperatur wird unter beständigem Rühren der Schmelze auf 225 bis 230° C gesteigert und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine in Wasser gelöste Probe keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zeigt. Die Schmelze wird alsdann mit der etwa 50fachen Menge Wasser versetzt, aufgeköcht, kochend filtriert und der Niederschlag heiß gewaschen. Man erhält eine dunkelviolettbraun gefärbte Paste. Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich; er löst sich in rohem Zustand in konzentrierter Schwefelsäure schmutzig-olive mit gelbgrüner Fluoreszenz, während er sich, aus Nitrobenzol kristallisiert, mit blauer Farbe ohne Fluoreszenz löst. In Natronlauge ist der Farbstoff unlöslich; mit alkalischer Hydrosulfitlösung gibt er beim Erwärmen eine blau gefärbte Küpe, welche die vegetabilische Faser rein blau anfärbt; beim Auswaschen geht die Farbe langsam in Violett über. Die so erzielten Färbungen zeigen eine hervorragende Licht-, Chlor- und Seifenechtheit.

An Stelle des geschmolzenen Kalihydrats können auch andere kaustische Alkalien oder Gemenge von solchen mit und ohne Zusatz indifferenten Verdünnungsmittel verwendet werden. Besonders glatt und schon bei niedrigerer Temperatur verläuft die Reaktion unter Anwendung sehr konzentrierten alkoholischen Kalis.

Beispiel 2.

Überführung des Kondensationsproduktes aus β -Amidoanthrachinonsulfosäure und Glycerin in den Farbstoff.

1 Teil des Kondensationsproduktes aus β -Amidoanthrachinonsulfosäure, Glycerin und Schwefelsäure wird in 6 Teile geschmolzenes Kalihydrat bei etwa 110° C eingetragen und die Temperatur der Schmelze unter beständigem Rühren auf 230 bis 235° C gesteigert. Diese Temperatur wird so lange beibehalten, bis eine Probe der Schmelze keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr zeigt. Nach Beendigung der Reaktion gießt man in Wasser, kocht auf, filtriert heiß, kocht den Niederschlag nochmals mit verdünnter Schwefelsäure aus und wäscht so lange mit heißem Wasser, bis letzteres nicht mehr gelb gefärbt abläuft.

Man erhält eine violettbraune Paste, die in heißem Wasser und in verdünnter Natronlauge völlig unlöslich ist. Der Farbstoff ist also unter Abspaltung der Sulfogruppe entstanden und ist in seinen Eigenschaften und Reaktionen völlig identisch mit dem im vorigen Beispiel beschriebenen Farbstoff.

Ganz analoge Farbstoffe erhält man, wenn man die Kondensationsprodukte aus 2·6- und 2·7-Diamidoanthrachinon und Glycerin der Kalischmelze unterwirft. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind in rohem Zustand schwarzbraune Pulver, die sich in konzentrierter Schwefelsäure olive lösen mit schwach braungrüner Fluoreszenz. Sie sind in Wasser, Alkohol, Eisessig usw. unlöslich, in kochendem Nitrobenzol löslich mit blaugrüner Farbe; die Lösung zeigt eine prachtvoll braunrote Fluoreszenz.

Aus Nitrobenzol erhält man sie in rot-violetten Flocken, die sich in konzentrierter Schwefelsäure rein blaugrün auflösen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 171939 aus Amidoanthrachinonen und Glycerin dar-

stellbaren Kondensationsprodukte mit kaustischen Alkalien behandelt.

Fr. P. 349531 vom 21. Dezember 1904. A. P. 809892 vom 31. Januar 1905, O. Bally und M. H. Isler (Bad. Anilin- und Sodafabrik).

No. 176018. (B. 37541.) Kl. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten.

Zusatz zum Patente 171939 vom 26. März 1904.

Vom 29. Juni 1904.

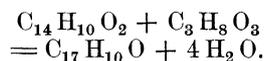
Ausgelegt den 7. Juni 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Gemäß Patent 171939, Kl. 12 p, werden gewisse Aminoanthrachinone mit Glycerin kondensiert. Hierbei entstehen neue Derivate dadurch, daß außer der normalen Bildung des Chinolinrings noch ein zweites Molekül Glycerin an der Reaktion teilnimmt und dabei das eine der beiden Ketonsauerstoffatome zur Reaktion gelangt, entsprechend z. B. der Gleichung:

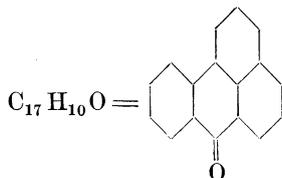


Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß auch stickstofffreie Anthrachinonderivate, wie z. B. Anthrachinon, Anthrachinonsulfosäure und insbesondere deren Hydroderivate, wie Anthranol, Oxanthranol usw., sich mit Glycerin unter Bildung neuer, bisher nicht bekannter Körper kondensieren lassen.

So verläuft z. B. die Kondensation von Oxanthranol und Glycerin anscheinend folgendermaßen:



Es wird also zu ihrer Bildung der Chinon- bzw. Hydroxylsauerstoff der Meso-Gruppe mit herangezogen, und es liegt daher die Annahme nahe, daß dem einfachsten, aus Anthrachinon oder Oxanthranol usw. entstehenden Produkt etwa die folgende Strukturformel zukommt:



Es liegen somit hier die ersten Repräsentanten einer neuen Körperklasse vor, welche generell mit dem Namen „Benzanthrone“ bezeichnet werden können. Die Verbindung $C_{17}H_{10}O$ erscheint hiernach als das einfache „Benzanthron“, das gemäß Patent 171939 erhältliche Kondensationsprodukt aus β -Aminoanthrachinon und Glycerin als „Benzanthronchinolin“, d. i. als ein Benzanthron, welches noch weiter den dem Anthrachinolin eigentümlichen Pyridinring enthält. Dieser Auffassung entsprechend entsteht es auch aus dem Gräbeschen Anthrachinonchinolin durch Kondensation mit Glycerin.

Auch hier sind die entstehenden rohen Kondensationsprodukte zunächst nicht ganz einheitlich; indes zeigen schon die Rohprodukte sämtlich die Eigenschaft, beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien ausgezeichnete Küpenfarbstoffe zu liefern.

Die Kondensation der Anthrachinonderivate mit Glycerin wird zweckmäßig in schwefelsaurer Lösung ausgeführt; doch können auch andere Kondensationsmittel zur Verwendung gelangen; die entstandenen Kondensationsprodukte scheiden sich beim Eingießen der Schmelze in Wasser aus, bzw. sie müssen, wenn sie infolge Vorhandenseins einer Sulfo-Gruppe löslich sind, durch Kochsalz usw. gefällt werden.

Beispiel 1.

10 Gewichtsteile Anthranol (dargestellt nach Liebermann und Gimbel, Berliner Berichte XX, S. 1854, durch Reduktion von Anthrachinon in Eisessig mittelst Zinns und Salzsäure) werden in 150 Gewichtsteile Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst bzw. suspendiert

und versetzt mit 10 Gewichtsteilen Glycerin. Diese Mischung wird vorsichtig erwärmt; bei etwa 120° C fängt sie an, sich rot zu färben, wobei eine ziemlich stürmische Reaktion eintritt und schweflige Säure entweicht. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen, wobei sich das gebildete Reaktionsprodukt in olivegrünen Flocken ausscheidet; es wird abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet. Das trockene rohe Kondensationsprodukt ist ein hell olivegrünes Pulver, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rotbrauner Farbe und intensiver orangefarbener Fluoreszenz; in Alkohol ist es größtenteils löslich und kristallisiert daraus in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 170° C; diese lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend orangeroter Farbe und ebensolcher Fluoreszenz. Die Elementaranalyse der neuen Verbindung, des Benzanthrons, hat folgende Werte ergeben:

Gefunden:	Berechnet für C ₁₇ H ₁₀ O
C: 88,71 pCt	88,70 pCt
H: 4,62 „	4,34 „

Beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien erhält man einen wasserunlöslichen Farbstoff, welcher die pflanzliche Faser aus der Küpe violett anfärbt.

Dasselbe Produkt wird bei analoger Behandlung von Oxanthranol erhalten, während Anthranolsulfosäure ein wasserlösliches Kondensationsprodukt von sonst ähnlichen Eigenschaften liefert.

Beispiel 2.

10 Gewichtsteile Anthranol (dargestellt nach Liebermann und Gimbel, Berliner Berichte XX, S. 1854, durch Reduktion von Anthrachinon in Eisessig mittelst Zinns und Salzsäure) werden mit 200 Gewichtsteilen Glycerin und 50 Gewichtsteilen Chlorzink innig gemischt und auf 210 bis 220° C erhitzt. Nach kurzer Zeit zeigt eine mit Wasser aufgearbeitete Probe, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die charakteristische Orangefarbe und Fluoreszenz des Benzanthrons. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Glycerins und des Chlorzinks mit heißem Wasser behandelt und der Rückstand durch Kristallisation gereinigt; man erhält so das im Beispiel 1 beschriebene Benzanthron.

Beispiel 3.

10 Gewichtsteile anthrachinon- β -monosulfosaures Natron werden in 150 Gewichtsteilen

Schwefelsäure von 62° Bé. gelöst, mit 20 Gewichtsteilen Glycerin versetzt und vorsichtig auf 140 bis 150° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen und das gebildete wasserlösliche Kondensationsprodukt mit Kochsalz ausgesalzen. Das rohe Produkt stellt ein dunkelgefärbtes Pulver dar; es ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich mit fahler olivebrauner Farbe, die sich auf Zusatz von Alkalien kaum verändert. Die orangebraune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt starke moosgrüne Fluoreszenz. Auch dieses Produkt liefert beim Verschmelzen mit kaustischem Kali einen violett färbenden Küpenfarbstoff.

Auch Anthrachinon selbst liefert dieses Kondensationsprodukt, doch geht hier die Reaktion schwieriger vonstatten; sie wird erleichtert, wenn der Schmelze Reduktionsmittel, wie Eisen, Eisensulfat, Zink, Zinn, Anilinsulfat usw., zugesetzt werden.

Beispiel 4.

10 Gewichtsteile Anthranolsulfosäure (dargestellt durch Reduktion von Anthrachinon- β -monosulfosäure mittelst Zinns und Salzsäure) werden mit 20 Gewichtsteilen Glycerin und 50 Gewichtsteilen rauchender Salzsäure im Autoklaven während einiger Stunden auf etwa 150° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse mit Wasser behandelt, filtriert und aus dem Filtrat die Benzanthronsulfosäure durch Aussalzen gewonnen. Sie zeigt die gleichen Eigenschaften wie das Produkt des Beispiels 3.

Beispiel 5.

10 Gewichtsteile Anthrachinon werden in 400 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 62° Bé. suspendiert und versetzt mit 20 Gewichtsteilen Glycerin und 20 Gewichtsteilen Anilinsulfat. Diese Mischung wird vorsichtig auf 130 bis 140° C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Reaktionsmasse eine einheitliche braunrote Farbe angenommen hat. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gegossen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das entstandene Kondensationsprodukt zeigt dasselbe Aussehen und die Eigenschaften des nach Beispiel 1 erhaltenen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 171939 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthrazenderivaten, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten an Stelle der in Betastellung eine Aminogruppe enthaltenden Aminoanthrachinone

hier Anthrachinon und dessen Sulfosäuren oder die entsprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte mit Glycerin kondensiert.

A. P. 787859 vom 7. Januar 1905, R. Scholl und O. Bally (Bad. Anilin- und Sodafabrik). E. P. 16538 vom 26. Juli 1904. Fr. P. 349531 vom 21. Dezember 1904.

No. 176019. (B. 37930.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronen.

*Zusatz zum Patente 171939 vom 26. März 1904. *)*

Vom 21. August 1904.

Ausgelegt den 7. Juni 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Gemäß den Patenten 171939 und 176018 werden β -Aminoanthrachinon und seine (nicht o-ständig dihydroxylierten) Derivate sowie auch Anthrachinon und Anthrachinonsulfosäuren und deren Reduktionsprodukte mit Glycerin kondensiert zur Darstellung von Verbindungen einer neuen Körperklasse der „Benzanthrone“. Das Benzanthron $C_{17}H_{10}O$ (aus Oxyanthranol z. B. und Glycerin dargestellt) und die meisten seiner Derivate zeigen die wichtige Eigenschaft, bei der Behandlung mit kaustischen Alkalien ausgezeichnete Küpenfarbstoffe von hervorragenden Echtheitseigenschaften zu liefern.

Es wurde nun die weitere Beobachtung gemacht, daß für die „Benzanthronsynthese“ die Gegenwart eines β -Aminoanthrachinon- oder Anthrachinonrestes nicht erforderlich ist, daß vielmehr auch das sauerstofffreie Anthrazen selbst sich mit Glycerin zu Benzanthronen kondensieren läßt.

Beispiel:

50 kg Anthrazen, 98prozentig, werden in 1500 kg Schwefelsäure von 62° Bé. eingetragen und versetzt mit 100 kg Glycerin; diese Mischung wird langsam auf 100 bis 110° C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Anthrazen verschwunden ist.

Die braunrot gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten in Wasser gegossen, mit Kochsalz versetzt und filtriert.

Das getrocknete Kondensationsprodukt stellt ein graugrünes Pulver dar; es besteht der Hauptsache nach aus einem wasserunlöslichen und aus einem wasserlöslichen Körper. Der wasserunlösliche Anteil liefert beim Umkristallisieren aus Alkohol einen in feinen gelben Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 170° C. Es ist dies der Schmelzpunkt des „Benzanthrons“ (Beispiel 1 der Patentschrift 176018); auch in seinen Reaktionen stimmt er völlig mit jenem überein. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist leuchtend orangerot mit ebensolcher Fluoreszenz; beim Verschmelzen mit kaustischem Kali erhält man einen wasserunlöslichen Farbstoff, welcher die pflanzliche Faser aus der Kúpe violett anfärbt.

Der wasserlösliche Teil des Rohprodukts löst sich in rohem Zustand in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und ebensolcher Fluoreszenz; auch dieses Produkt liefert beim Verschmelzen mit kaustischen Alkalien einen violetten Küpenfarbstoff.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 171939 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthrazenderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Benzanthronen an Stelle der in Betastellung amidierten Aminoanthrachinone hier Anthrazen selbst mit Glycerin kondensiert.

*) Früheres Zusatzpatent 176018.

No. 177574. (B. 41095.) KL. 22b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe.

Vom 10. Oktober 1905.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Es hat sich gezeigt, daß durch Einwirkung von Halogenen auf die durch Behandlung von Benzanthronchinolinen oder Benzanthronen mit Alkali entstehenden Farbstoffe (vergl. französisches Patent 349531 und dessen Zusätze vom 14. Juni und 22. Juni 1905) neue Halogen-derivate erhalten werden, welche wertvolle Küpenfarbstoffe darstellen. Dieselben unterscheiden sich sowohl in tinktorieller Beziehung als auch in ihren Reaktionen von den nicht halogenisierten Produkten und sind im allgemeinen durch eine leichtere Kuppbarkeit vor diesen ausgezeichnet.

Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

1 Teil Cyananthren (Farbstoff erhalten nach Beispiel 1 der französischen Patentschrift 349531,

6. Zusatz vom 22. Juni 1905) wird in 10 Teilen Eisessig suspendiert, mit 4 Teilen Brom versetzt und so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Nach dem Erkalten wird der Farbstoff abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. (Eigenschaften s. Tabelle.)

Beispiel 2.

1 Teil Cyananthren (s. Beispiel 1) wird in 10 Teilen Nitrobenzol suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur versetzt mit 1 Teil Sulfurylchlorid. Die Mischung wird so lange auf 60 bis 70° C erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat; durch Verdünnen mit Alkohol wird das gebildete Chlor-Cyananthren ausgefällt, es wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. (Eigenschaften s. Tabelle.)

Eigenschaften der rohen Halogenfarbstoffe gegenüber den nicht halogenisierten:

Rohfarbstoffe	Konzentrierte H ₂ SO ₄	Warmes Nitrobenzol	Warmes Anilin	Farbe der alkalischen Hydrosulfatküpe	Küpenfarbe auf Baumwolle
Cyananthren	trübe grün	schwer löslich grünolive, braunrote Fluoreszenz	blaugrün	violettblau	blauviolett
Brom-Cyananthren nach Beispiel 1	desgl.	schwer löslich grünlich, braunrote Fluoreszenz	desgl.	blau	violettblau
Chlor-Cyananthren nach Beispiel 2	grün	schwer löslich grünlich, braunrote Fluoreszenz	grünblau	desgl.	blauviolett
Chlor-Cyananthren nach Beispiel 3	blaugrün	ziemlich löslich blau, braunrote Fluoreszenz	blau	grünlichblau	lebhaft violett
Violanthren	trübviolett	rotviolett, braunrote Fluoreszenz	gut löslich reinblau	fuchsinrot	violett
Brom-Violanthren nach Beispiel 1	desgl.	violettblau, starke braunrote Fluoreszenz	grünblau	violettrot	sehr blaues Violettblau
Chlor-Violanthren nach Beispiel 2	desgl.	violett, braunrote Fluoreszenz	blauviolett	blauviolett	lebhaftes Rotviolett
Chlor-Violanthren nach Beispiel 3	desgl.	violett, braunrote Fluoreszenz	violettblau	grünblau	sehr blaues Violettblau

Beispiel 3.

1 Teil Cyananthren (s. Beispiel 1) wird in 10 Teilen Nitrobenzol suspendiert und bei einer Temperatur von 60 bis 70° C mit einem trockenen Chlorstrom so lange behandelt, bis die alkalische Hydrosulfitküpe einer mit Alkohol gefällten Probe des Farbstoffs eine grünlichblaue Farbe zeigt. Der Farbstoff wird alsdann in gleicher Weise isoliert, wie in Beispiel 1 angegeben. (Eigenschaften siehe Tabelle.)

Selbstverständlich können an Stelle des Nitrobenzols bezw. Eisessigs auch andere indifferentere Suspensions- bezw. Lösungsmittel Verwendung finden, und ebenso können statt Sulfonylchlorid, Chlor und Brom, auch halogenentwickelnde Mittel verwendet werden.

An Stelle von Cyananthren kann man in obigen Beispielen auch das Violanthren (erhalten gemäß dem Verfahren der französischen Patentschrift 349531, 6. Zusatz) oder andere

aus Benzanthronen oder Benzanthronchinolinen dargestellte Farbstoffe anwenden.

In der vorstehenden Tabelle sind einige charakteristische Eigenschaften der neuen Produkte denjenigen der Ausgangsmaterialien gegenübergestellt.

Die rohen Farbstoffe stellen sämtlich dunkle violette bis braunviolette Pulver dar; sie sind in Wasser und Alkalien unlöslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrazenreihe, darin bestehend, daß man die durch Behandlung von Benzanthronchinolinen oder Benzanthronen mit Alkali entstehenden Farbstoffe mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt.

A. P. 819992. E. P. 22519 vom 3. November 1905. Fr. P. 349531, 7. Zusatz vom 9. November 1905.

No. 181176. (B. 38775.) Kl. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe.

Zusatz zum Patente 176018 vom 29. Juni 1904.

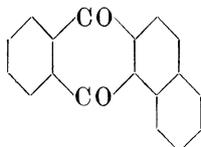
Vom 18. Dezember 1904.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Das Verfahren des Patentes 171939, Kl. 12 p, zur Darstellung neuer Derivate der Anthrazenreihe besteht darin, daß man β -Aminoanthrachinon oder andere eine β -Aminogruppe enthaltende Aminoanthrachinone mit Glycerin kondensiert.

Ferner lassen sich nach dem Verfahren des Zusatzpatents 176018, Kl. 12 o, auch stickstofffreie Anthrachinonderivate, wie z. B. Anthrachinon, Anthrachinonsulfosäure und insbesondere Hydroderivate derselben, wie Anthranol, Oxanthranol usw., mit Glycerin unter Bildung bisher nicht bekannter Körper kondensieren.

Es wurde nun gefunden, daß auch das Naphthanthrachinon



und dessen Hydroderivate befähigt sind, mit Glycerin ähnliche Kondensationsprodukte zu liefern.

Beispiel 1.

10 Gewichtsteile Naphthanthrachinon werden in 200 bis 300 Gewichtsteilen Schwefelsäure 62° Bé. suspendiert und mit 10 Gewichtsteilen Glycerin und 10 Gewichtsteilen Anilinsulfat versetzt. Nach 1/2- bis 1stündigem Erhitzen auf 150° ist die Reaktion beendet. Die rote Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag filtriert und neutral gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird er mit Aceton extrahiert, wobei ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 186 bis 188°, welches als „Benznaphthanthron“ bezeichnet ist, begleitet von voraussichtlich isomeren, ganz analog sich verhaltenden Kondensationsprodukten, in Lösung geht und beim Eindampfen des Filtrats auskristallisiert.

Beispiel 2.

Das Naphthanthrachinon wird zunächst folgendermaßen in seine Hydroverbindung übergeführt:

50 Gewichtsteile Naphthanthrachinon werden mit 1000 Teilen Wasser angeteigt, mit 350 Vol. Teilen Natronlauge 30° Bé. versetzt, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren 56 Teile Zinkstaub einträgt. Man erhitzt 4 bis 5 Stunden unter Luftabschluß auf 90° C, saugt rasch in 200 Teile Schwefelsäure von 50° Bé. und 200 Teilen Eis ab, wodurch die Hydroverbindung des Naphthanthrachinons ausgefällt wird. Diese wird abfiltriert, gewaschen, gepreßt und — um Zersetzung zu vermeiden — in feuchter Form sofort weiterverarbeitet.

Zur Darstellung des Kondensationsprodukts werden 105 Teile obiger Hydroverbindung feucht (erhalten aus 50 Teilen Naphthanthrachinon) mit 50 Teilen Anilinsulfat, 100 Teilen Glycerin, 800 Vol. Teilen Schwefelsäure von 62° Bé. eine Stunde auf 110° C erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, neutral gewaschen, abgepreßt und hierauf wie im vorhergehenden Beispiel aufgearbeitet. Die Elementaranalyse des bei 186 bis 188° schmelzenden Produkts ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{21}OH_{12}$ stimmen (C = 89,9 pCt, H = 4,4 pCt.)

Beispiel 3.

10 Gewichtsteile Naphthanthrachinon (bezw. die entsprechende Menge Naphthanthranol, dargestellt durch Reduktion von Naphthanthrachinon mit Eisessig und Zink bezw. die ent-

sprechende Menge der Hydroverbindung des Naphthanthrachinons) werden mit 200 Gewichtsteilen Glycerin und 50 Gewichtsteilen Chlorzink innig gemischt und etwa 2 bis 3 Stunden auf 200 bis 210° C erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen, filtriert und zur weiteren Reinigung event. noch mit Aceton extrahiert, wobei das Benznaphthanthron in Lösung geht.

Die Kondensationsprodukte von Naphthanthrachinon mit Glycerin liefern durch Erhitzen mit Ätzkali wertvolle blaue Küpenfarbstoffe.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 176018 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe an Stelle des Anthrachinons und der entsprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte hier Naphthanthrachinon oder dessen sauerstoffhaltige Reduktionsprodukte mit Glycerin kondensiert.

A. P. 798104 vom 31. Januar 1905, M. H. Isler (B. A. S. F.), Naphthobenzanthron. A. P. 820379 vom 31. Januar 1905. O. Bally und M. H. Isler (B. A. S. F.) Farbstoffe aus Naphthobenzanthron und Ätzkali.

No. 157684. (B. 36110.) KL. 22b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen löslichen Farbstoffen der Naphthalinreihe.

Vom 9. Januar 1904.

Ausgelegt den 15. September 1904 — Erteilt den 5. Dezember 1904.

Im Patent 101525 ist gezeigt worden, daß Naphthazarin mit aromatischen Aminen Kondensationsprodukte liefert, welche als Arylamidonaphthazarine anzusprechen sind, und welche, sulfuriert, echte blauschwarze Farbstoffe liefern.

Es ist nun die auffallende Tatsache beobachtet worden, daß sich das Naphthazarin in wäßriger Suspension und in Gegenwart von Borsäure direkt mit Sulfosäuren der aromatischen Amine zu wertvollen Farbstoffen, vermutlich Arylamidonaphthazarinsulfosäuren, kondensiert, deren Nuancen durch Nachchromieren in ein tiefes Blauschwarz übergehen.

Durch das vorliegende Verfahren wird gegenüber demjenigen des Patents 101525 ein

wesentlicher technischer Fortschritt erzielt, indem die Farbstoffbildung hier auf die denkbar einfachste Art in einer einzigen Operation glatt erfolgt, während die Sulferung der nach letztgenanntem Patent erhaltenen Farbkörper keineswegs völlig glatt verläuft.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

200 Teile Naphthazarin in Teig (50 pCt) (aus 1 · 5-Dinitronaphthalin oder des nach dem Patent 114264 aus 1 · 8-Dinitronaphthalin dargestellten Farbstoffs) werden mit 100 Teilen sulfanilsaurem Natron (80 pCt), gelöst in 400 Teilen Wasser, und mit 20 Teilen kristalli-

siertes Borsäure vermischt und bei 25 bis 30 C während 48 bis 72 Stunden gut verrührt. Eine Probe muß in Wasser vollständig löslich sein.

Man gießt alsdann in 1500 Teile konzentrierte Kochsalzlösung, filtriert, preßt und trocknet.

Der Farbstoff bildet ein braunes metallglänzendes Pulver, welches sich mit schmutzigschwarz-rotvioletter Farbe in Wasser löst. Mit Natronlauge schlagen diese Lösungen nach violett um. Der Farbstoff läßt sich nach den für Naphthazarin gebräuchlichen Färbemethoden färben.

Beispiel 2.

200 Teile Naphthazarin in Teig (50 pCt) werden in eine Lösung von 100 Teilen metanilsauren Natriums in 400 Teilen Wasser unter Zusatz von 30 Teilen kristallisierter Borsäure eingetragen und bei etwa 25° C durchgerührt.

Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird dickflüssiger und bildet nach einigen Stunden einen konsistenten Brei, der während 30 bis 40 Stunden gerührt wird. Nach dieser Zeit ist alles in Wasser löslich.

Man nimmt mit gesättigter Kochsalzlösung auf, filtriert und wäscht mit Kochsalzlösung, preßt und trocknet.

Der Farbstoff wird in Form eines violettbraunen Pulvers erhalten, welches mit Wasser eine tiefrote Lösung bildet; diese geht auf Zusatz von Natronlauge in violettblau über. Die

Lösung in Schwefelsäure von 66° Bé. ist im Gegensatz zur blauvioletter Lösung des Farbstoffs nach Beispiel 1 rotviolett.

Beispiel 3.

200 Teile Naphthazarin in Teig (50 pCt) werden in eine Lösung von 120 Teilen 2·5-naphthylaminsulfosauren Natriums in 700 Teilen Wasser unter Zusatz von 40 Teilen kristallisierter Borsäure eingetragen. Man rührt 30 bis 40 Stunden bei etwa 25° C, bis alles in Wasser löslich ist.

Man nimmt dann mit Kochsalzlösung auf, filtriert, wäscht mit Kochsalzlösung, preßt ab und trocknet. Der Farbstoff bildet ein bläulichbraunes Pulver, das in Wasser violettrot löslich ist. Diese Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge ebenfalls nach violettblau um.

In Schwefelsäure 66° Bé. löst sich der Farbstoff mit blauvioletter Farbe auf.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blau-schwarzen löslichen Farbstoffen der Naphthalinreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Naphthazarin mit den Sulfosäuren von aromatischen Aminen kondensiert.

A. P. 787824 vom 29. April 1904, R. Bohn (B. A. S. F.). Fr. P. 348178 vom 30. Januar 1904. E. P. 2468 vom 1. Februar 1904.

No. 167641. (B. 39534.) KL. 22 b. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes der Naphthalinreihe.

Vom 23. März 1905.

Ausgelegt den 5. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Wird Naphthazarin in wäßriger Lösung mit 1 bis 2 Mol. Natronhydrat oder mit einem Überschuß von Natriumkarbonat oder -acetat gekocht, so entsteht eine braune Lösung, die die Leukoverbindung eines neuen Farbstoffes enthält. Durch Einleiten von Luft wird diese braune Lösung grünblau gefärbt, während eine Lösung von Naphthazarinnatron eine kornblumenblaue Farbe besitzt. Aus der grünblauen Lösung läßt sich ein Farbstoff in violett-schwarzen Flocken fällen. In Wasser und den üblichen Lösungsmitteln ist er im Gegensatz zu Naphthazarin äußerst schwer löslich, kann aber aus Nitrobenzol, wenn auch schwierig, in Nadelchen kristallinisch erhalten werden. Mittelst

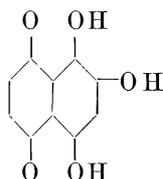
Bisulfit läßt sich das Produkt in einen löslichen Farbstoff überführen, der, auf Baumwolle mit essigsauerm Chrom gedruckt, schwarzgraue Töne liefert. Der Farbstoff löst sich in Sodaauslösung mit schmutzig-blauer, in Natronlauge mit grünblauer, in Schwefelsäure (60° Bé.) mit violetter, in Nitrobenzol mit schmutzig-roter und in Eisessig mit rotvioletter Farbe.

Es hat sich nun auffallenderweise gezeigt, daß man zu einem ganz anderen Resultat gelangt, wenn man Naphthazarin in wäßriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge längere Zeit erhitzt. Die anfangs kornblumenblaue Lösung des Naphthazarinnatrons geht in diesem Falle langsam in eine fuchsinrote über, aus

welcher durch Zusatz von Säuren ein von dem vorgenannten vollkommen verschiedener Farbstoff als brauner kristallinischer Niederschlag ausgeschieden wird. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und kann durch Umkristallisieren aus Wasser oder Benzol leicht in reiner Form erhalten werden. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert er in schönen roten Nadeln, welche folgende charakteristischen Reaktionen liefern:

Lösung in Wasser	orangerot,
„ „ Sodalösung	blutrot,
„ „ Natronlauge	purpurrot,
„ „ Schwefelsäure (66° Bé.) . .	fuchsinrot,
„ Nitrobenzol	orangerot,
„ Eisessig	orange.

Die Analyse des aus Benzol umkristallisierten Farbstoffes ergab Zahlen, welche sehr gut auf das Naphthopurpurin von der Formel



stimmen.

Der Farbstoff färbt Wolle in essigsauerm Bade orangerot an; durch Nachchromieren erhält man rotstichige schwarze Nuancen. Mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt, liefert er ein sehr echtes, sattes Schwarz, welches mit

Naphthazarin auch nicht annähernd so schön erhalten werden kann.

Zur Darstellung von Naphthopurpurin verfährt man z. B., wie folgt:

Beispiel:

100 kg Naphthazarin in Paste 50 pCt werden mit 5000 l Wasser und 220 kg Natronlauge 30° Bé. zweckmäßig unter Einleiten von Luft so lange gekocht, bis die Lösung fuchsinrot geworden ist, was in etwa 3 bis 4 Stunden der Fall ist.

Man läßt sodann abkühlen, fällt das Naphthopurpurin mit Schwefelsäure, filtriert und wäscht. Die Ausbeute ist quantitativ.

Durch Behandeln mit Bisulfit läßt sich das Naphthopurpurin in eine zu Druckzwecken besonders geeignete Verbindung überführen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes der Naphthalinreihe, darin bestehend, daß man Naphthazarin in wäßriger Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge, zweckmäßig unter Einleiten von Luft, erhitzt, bis die blaue Farbe der Lösung in eine fuchsinrote übergegangen ist, mit Säuren fällt und das erhaltene Produkt eventuell noch mit Bisulfit behandelt.

A. P. 806053 vom 19. August 1905, R. Bohn (B. A. S. F.). Fr. P. 361447 vom 6. Mai 1905. E. P. 9547 vom 5. Mai 1905. Über die Oxydation von β -Naphthochinon zu 2-Oxy-1,4-naphthochinon vergl. H. Teichner und H. Weil Ber. 38, 3376.

No. 183629. (C. 13949.) Kl. 12q. THE CLAYTON ANILINE CO. LIMITED
IN CLAYTON-MANCHESTER.

Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthazenchinon.

Vom 22. September 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 4. März 1907.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Oxynaphthoylbenzoesäure das Oxynaphthazenchinon, welches als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Derivaten des Naphthazens gedient hat (Patentschriften 138324; 138325; 141025; amerikanische Patentschrift 753872; Berichte Bd. 36 [1903] S. 547, 719, 2326).

Es wurde nun gefunden, daß die Amino-oxynaphthoylbenzoesäure, die durch Kupplung von Oxynaphthoylbenzoesäure mit einer Diazo-

verbindung und nachfolgende Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes dargestellt werden kann, bereits unter Bedingungen in ein Naphthazenchinonderivat übergeht, welche von den bei der Umwandlung der Oxynaphthoylbenzoesäure gebräuchlichen gänzlich verschieden sind. Erhitzt man nämlich die genannte Verbindung für sich oder in Nitrobenzol- oder Pyridinlösung, so spaltet sie Wasser ab und bildet einen Körper, dessen Zusammensetzung einem Aminooxynaphthazenchinon entspricht.

Beispiel 1.

Darstellung von Aminooxynaphthoylbenzoesäure.

50 Teile Oxynaphthoylbenzoesäure werden mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung gekuppelt. Es entsteht ein rotbrauner Farbstoff, der durch Aussalzen und Umlösen seines Kalisalzes in schönen Kristallen erhalten werden kann. Das getrocknete Kalisalz wird zu einem feinen Pulver verrieben und in eine siedende Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Nach einem halbstündigen Kochen scheidet sich die Aminooxynaphthoylbenzoesäure aus, die warm abfiltriert und gewaschen, dann unmittelbar ohne weitere Reinigung verarbeitet werden kann.

Aminooxynaphthoylbenzoesäure bildet ein gelbbraunes kristallinisches Pulver, das in Natriumkarbonat mit braungelber Farbe löslich ist. In Benzol, Toluol ist es sehr schwer löslich, dagegen leichter in Eisessig oder Alkohol. Schon beim Kochen mit Eisessig geht sie zum Teil in Aminooxynaphthazenchinon über.

Der Schmelzpunkt der freien Säure konnte nicht bestimmt werden, da diese beim Erhitzen für sich in das Chinon übergeht.

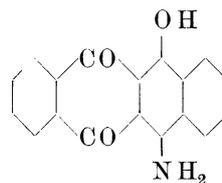
Die oben beschriebene Darstellungsweise der Aminooxynaphthoylbenzoesäure hat sich bisher als die geeignetste erwiesen, da die unmittelbare Nitrierung der Oxynaphthoylbenzoesäure und darauf folgende Reduktion der Nitroverbindung schlechte Ausbeuten liefert.

Beispiel 2.

Darstellung von Aminooxynaphthazenchinon.

10 Teile trockener Aminooxynaphthoylbenzoesäure werden in 40 Teilen Nitrobenzol erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich karmoisinrot, was durch die Bildung des Chinons und die Auflösung desselben in Nitrobenzol verursacht wird. Eine Wasserabspaltung macht

sich deutlich bemerkbar, und die Reaktion ist zu Ende, wenn das Zischen des abgespaltenen Wassers völlig aufgehört hat und das Nitrobenzol ruhig zu sieden beginnt. Nach dem Abkühlen der Nitrobenzollösung scheidet sich das Aminooxynaphthazenchinon in Form von blauschwarzen Nadeln mit grünem Metallglanz ab; dieselben werden filtriert, gewaschen und getrocknet. Seinen Eigenschaften nach ist dieses Aminooxynaphthazenchinon identisch mit dem in den Berichten Bd. 36 (1903), S. 2328 beschriebenen Körper, besitzt also folgende Zusammensetzung:



Das Aminooxynaphthazenchinon soll als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen und in sulfonierter Form als Farbstoff dienen. Es löst sich mit blauroter Farbe in Nitrobenzol, Anilin, Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure, und zwar in den beiden letzteren Lösungsmitteln mit prachtvoll gelbroter Fluoreszenz. Es ist schwerlöslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aceton und Chlorkohlenstoff, ebenfalls unter Fluoreszenz. Es ist unlöslich in Salzsäure und Natronlauge und ist bei 240° noch nicht geschmolzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminooxynaphthazenchinon, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kupplung der Oxynaphthoylbenzoesäure mit einer Diazoverbindung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffes erhaltliche Aminooxynaphthoylbenzoesäure für sich oder mit einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. Nitrobenzol oder Pyridin, erhitzt.

Indigo.

Die Situation auf diesem Gebiete kann fast in der gleichen Weise charakterisiert werden wie vor drei Jahren (Bd. VII, 244). Nachdem die Mehrzahl der bekannten Synthesen sowie die Verwendung umständlicher darzustellender Zwischenprodukte aus pekuniären Gründen in Wegfall gekommen sind, hat das Problem der technischen Darstellung von synthetischem Indigo erheblich an Einfachheit gewonnen. Es besteht gegenwärtig

1. in einer möglichst einfachen und billigen Beschaffung von Phenylglycin resp. Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anilin resp. Anthranilsäure;
2. in einer möglichst glatten und zugleich möglichst billigen Umwandlung beider Glycine in Indoxyl durch Kondensationsmittel.

Dabei kommt noch in Betracht, daß die Vorzüge der Verwendung des Phenylglycins gegenüber der Phenylglycin-o-carbonsäure von vornherein so groß sind, daß die Industrie in den letzten Jahren der Ausgestaltung des älteren Heumannschen Verfahrens (mit Anilin als Ausgangspunkt) ihr Hauptinteresse zugewandt hat, und die neueren Patente dieser Gruppe behandeln deshalb in erster Linie Darstellungsmethoden für Phenylglycin oder beschreiben die Anwendung neuer Kondensationsmittel auf letzteres.

Es sei hier vorangeschickt, daß keines der neu vorgeschlagenen Verfahren erhebliche Vorzüge vor bereits bekannten aufweist; doch kann sich die Sachlage auch verschieben, wenn die Preise verschiedener von der Teerindustrie unabhängiger Hilfsprodukte, wie Chloressigsäure, Cyankalium, Natriumamid u. a. eine wesentliche Änderung erfahren, was keineswegs ausgeschlossen erscheint. Eine einwandfreie Beurteilung des technischen Werts der nachstehenden Patente ist deshalb (selbst dem Patentinhaber) häufig kaum möglich, da hier in erster Linie pekuniäre Momente ausschlaggebend sind, die wieder von der schwer zu prognostizierenden Entwicklung ganz anderer Gebiete der chemischen Industrie abhängen.

Für die Darstellung von Phenylglycin will A. Wohl und A. Blank nach D. R. P. 167698, um die Bildung von Phenylglycinanilid usw. zu vermeiden, Chloressigsäure auf Anilin bei Gegenwart von Kalk oder Magnesia einwirken lassen. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning schlagen in D. R. P. 177491 hierfür Eisenoxydulhydrat vor, das mit Phenylglycin ein in Salzlösungen unlösliches Eisensalz bildet. Umgekehrt führt die Badische Anilin- und Sodafabrik nach D. R. P. 169358 zunächst Chloressigsäure mit überschüssigem Anilin in Phenylglycinanilid über und zersetzt letzteres nach der Isolierung durch die berechnete Menge Ätzalkali zu Phenylglycinsalz.

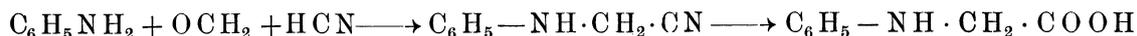
Die Unlöslichkeit des Eisenphenylglycinats scheint es zu ermöglichen, dasselbe nach D. R. P. 175797 auch direkt aus Nitrobenzol durch Einwirkung von Eisen und Chloressigsäure zu gewinnen.

Über die glatte, aber zu kostspielige Umsetzung von Anilin mit Chloressigsäureamylester vergl. D. R. P. 163515.

Technisch wichtiger für dieses Gebiet dürften — im Hinblick auf die voraussichtlich steigenden Preise für Essigsäure resp. Chloressigsäure — Versuche werden, die in letzter

Zeit von verschiedener Seite (Konsortium für Elektrochemie u. a.) angestellt wurden, um für die Gewinnung von Phenylglycin die Chloride des Acetylen zu fruktifizieren.

Eine weitere Konkurrenz erwuchs dem Chloressigverfahren schon vor längerer Zeit in der Reaktion zwischen Anilin (resp. Anthranilsäure), Formaldehyd und Cyankalium,



die verschieden variiert auch in den vorliegenden Patenten (181723, 158346, 158090, 157617, 156760, 158718 Badische Anilin- und Sodafabrik, 169186 Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt) eingehend behandelt wird. In der Tat bildet die Darstellung von Phenylglycin nach dieser Methode technisch gar keine Schwierigkeiten, aber, vorläufig wenigstens, auch noch keine pekuniären Vorzüge.

Über die Darstellung von Oxäthylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ aus Anilin und Glykolchlorhydrin und von ω -Chloracetanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$ aus Anilin, Chloressigsäure und Phosphor- oder Thionylchlorid vergl. D. R. P. 163043 resp. 175586.

Die Bildung von Indoxyl erfolgt außer aus Phenylglycin und Phenylglycin-o-karbonsäure auch bei der Einwirkung von wasserentziehender Mittel auf eine ganze Reihe von Derivaten dieser Verbindungen, von denen eine größere Anzahl (Ester, Amide, Thioamide, N-Acylderivate) bereits in früheren Patenten (B. VII 244) vorgeschlagen wurden. Ferner entsteht Indoxyl auch bei analogen Kondensationsvorgängen aus Anilin resp. Anthranilsäurederivaten, welche statt des Essigsäurerestes am Stickstoff andere Kohlenstoffketten enthalten (Glycerin, Acylmethyl usw.). Ein neues Beispiel hierfür ist die Indoxylbildung aus Oxäthylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}\cdot\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ in D. R. P. 171112.

Alle diese Verbindungen kommen aber bei dem gegenwärtigen Stande der Fabrikation als zu kostspielig nicht mehr in Frage, und da ferner die Umwandlung von Phenylglycin-o-karbonsäure mittelst Ätzkali kaum noch verbesserungsfähig scheint, liegt das Hauptinteresse für die Gewinnung von Indoxyl resp. Indigo in der Auffindung eines möglichst wirksamen und zugleich billigen Kondensationsmittels für Phenylglycin.

Hier liegen denn auch eine ganze Reihe neuerer Vorschläge vor: Wasserstoffverbindungen (Hydride) der Alkali- und Erdalkalimetalle in D. R. P. 166974, Magnesiumnitrid (D. R. P. 166213), Calciumkarbid (D. R. P. 165214), Natriumcyanamid (Pat.anm. B. 41708) — sämtlich bei Gegenwart von Ätzalkalien; ferner wasserfreie Alkalien (KOH, NaOH) oder Alkalialkoholate, für sich oder in Mischung mit Natriumoxyd, Ätzkalk oder Natrium, wobei das Erhitzen unter Luftabschluß, im luftverdünnten Raum oder in einer Ammoniakatmosphäre vorgenommen werden kann. (Vergl. hierüber die Patente und Patentanmeldungen der Baslerchemischen Fabrik 165691, B. 36266, 37584, 38002, Dr. L. Lilienfeld 166447, 179759, A. 18231, 19493). Es ist nicht ersichtlich, ob eines dieser z. T. einander sehr ähnlichen Verfahren irgendwelche Vorzüge vor dem bekannten Natriumamid-Verfahren besitzt, das gegenwärtig den Hauptkonsum von synthetischem Indigo bestreitet; doch ist es nicht ausgeschlossen, daß eine geringere Ausbeute durch den billigeren Preis des Kondensationsmittels praktisch ausgeglichen werden könnte. An Versuchen in dieser Richtung sind auch gegenwärtig noch verschiedene Farbenfabriken in erster Linie interessiert und alle anderen Indigosynthesen sind zunächst der Heumannschen gegenüber völlig in den Hintergrund getreten. Zu nennen wären hier ein Vorschlag der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning als Lösungsmittel für o-Nitrophenylmilchsäureketon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHOH—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, das im Kattendruck in Form seiner wasserlöslichen Bisulfitverbindung (Indigosalz T von Kalle & Co.) eine nicht unbedeutende Verwendung findet, Benzylanilinsulfosäure zu verwenden (D. R. P. 160783), Eine Modifikation der Sandmeyerschen Indigodarstellung aus α -Isatinanilid beschreibt A. Rathjen in D. R. P. 175423. Über die Umwandlung von Indigosulfosäure in Indigo vergl. D. R. P. 168302.

Von Substitutionsprodukten des Indigoblaus besitzen praktisches Interesse vorläufig nur die durch direkte Bromierung erhältlichen Mono- und Dibromderivate (Indigo R und RR der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), für deren Gewinnung die schon früher mitgeteilten Darstellungsmethoden neuerdings noch erheblich vermehrt werden konnten (vergl. die Zusammenstellung am Schlusse dieses Abschnitts). Der technische Wert dieser Farbstoffe beruht in der im Vergleich mit Indigblau wesentlich rotstichigeren und lebhafteren Nuance, welche gestattet, die dunklen kupfrigen Indigotöne mit einer geringeren Menge an Indigoblau herzustellen (vergl. Thioindigo). Unbequemlichkeiten in der Verwendung werden bedingt durch die schwierigere Reduzierbarkeit und Oxydierbarkeit (letzteres im Kattundruck von Nachteil) sowie durch den Umstand, daß in der Küpe (namentlich bei längerem Stehen schwächerer Küpen) anscheinend Brom wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht wird unter Bildung von unsubstituiertem Indigweiß. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird in D. R. P. 176617 vorgeschlagen, Halogenindigo durch Indigweiß zu reduzieren, wobei Halogenindigweiß in Lösung geht, während sich Indigo abscheidet.

Wie die Bromierung, verläuft nach den Angaben der vorliegenden Patente auch die Chlorierung von Indigblau resp. Indigweiß und führt zu röteren Chlorderivaten, die, wie die bromierten Farbstoffe, wohl als m-Substitutionsprodukte ($\text{Cl:NH} = 1:3$) aufzufassen sind.

Die Darstellung von Indigkarmin aus Indigo und wenig mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure ist in D. R. P. 180097 beschrieben; die Bildung eines grünen indigoartigen Farbstoffes aus Dianthranilsäure (mit praktisch ungenügender Ausbeute) in D. R. P. 168301. Über die Bildung (technisch nicht verwertbarer) beizenfärbender Kondensationsprodukte aus Indoxyl und Oxyhydrochinon vergl. D. R. P. 177295, 177296.

Für die Gewinnung von Isatin ist durch das Verfahren der D. R. P. 184693, 184694 von Kalle & Co. eine weitere, technisch bequem ausführbare Darstellungsmethode gegeben.

An die Patente zur Darstellung von Indigo und der dafür erforderlichen Ausgangsprodukte sind hier, wie auch in den früheren Bänden, eine Anzahl anderer angeschlossen, welche die Verwendung des synthetischen Farbstoffs in der Färberei und Druckerei behandeln. Für die Zwecke der Baumwollfärberei und des Kattendrucks, bei denen auf rein chemischem Wege hergestellte Küpen zur Anwendung kommen, hat der künstliche Indigo den natürlichen Farbstoff verhältnismäßig schnell verdrängen können. Hier genügt die Form, in welcher das Indigblau durch Ausblasen der alkalischen Indoxyllösungen mittelst Luft erhalten wird; eine weitere Reinigung, speziell eine Entfernung kleiner Mengen eines roten Produkts (das nach D. R. P. 179351 auch durch Erhitzen des feuchten abgepreßten Indigblaus auf höhere Temperatur zerstört werden kann), ist bei den jetzigen Fabrikationserfahrungen kaum erforderlich, und das Handelsprodukt entspricht durchaus allen Anforderungen.

Dagegen ist ein Ersatz des Pflanzenindigos durch den synthetischen in der Wollfärberei noch nicht vollständig gelungen. Die hier noch immer recht gebräuchliche Gärungsküpe verlangt einen Farbstoff von außerordentlich feiner Verteilung, und das direkt gewonnene synthetische Produkt verküpt sich — wohl infolge seiner etwas kristallinischen Beschaffenheit — zu langsam und unvollständig. Zur Beseitigung dieses Übelstandes liegen verschiedene neue Vorschläge vor. Nach D. R. P. 158625 soll Indigoblau durch konzentrierte oder alkoholische Alkalien in seine grüne Alkaliverbindung übergeführt werden, aus der es durch Wasser in sehr feiner Verteilung wieder regeneriert wird. Nach D. R. P. 170978, 178842 scheidet sich Indigo aus einer Indoxyllösung in sehr viel feinerer Form aus, wenn dieselbe etwas Seife enthält oder auch größere Mengen anorganischer Salze.

Bequemer wäre es noch, hier, wie auch beim Baumwollküpen und -drucken, wenn der Textilindustrie statt des erst zu reduzierenden Indigblaus fertiges Indigweiß geliefert

werden könnte. Versuche in dieser Richtung sind schon vor mehreren Jahren (vergl. B. VI 593 ff.) angestellt. Es ist offenbar rationeller, Indigblau fabrikmäßig im großen zu reduzieren als in den Kleinbetrieben der Färbereien, und es kam nur darauf an, das leicht erhältliche Indigweiß in eine haltbare verkaufsfähige Form zu bringen resp. seiner Oxydationsneigung zu begegnen, was bis zu einem gewissen Grade auch in praktisch brauchbarer Weise gelungen ist. So lassen sich aus Indigweiß oder Indigweißalkalisalzen und konzentrierten Zucker-(Melasse)lösungen (Pat.anm. F. 19536) recht haltbare Präparate herstellen (bei denen eine Zersetzung durch Mikroorganismen durch die schwach antiseptischen Eigenschaften des phenolartigen Indigweiß verhindert wird), und auch die verschiedenen Salze (Mono- und Dinatriumsalz des Indigweiß) können nach D. R. P. 171127, Pat.anm. B. 44090 in eine gebrauchsfähige flüssige, pastenförmige oder feste (wasserlösliche) Form gebraucht werden.

Derartige Präparate kommen seitens der Farbwerke Höchst als Indigküpe I und II in den Handel und stellen sich in der Verwendung unter Umständen nur unwesentlich teurer als Indigblau.

Die Gewinnung von Indigweiß selbst bietet infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und geringen Oxydationsneigung bei Abwesenheit von Alkalien keine Schwierigkeit. Man erhält es am einfachsten durch Ansäuern einer Küpe, wie eine solche außer nach den verschiedenen bisher üblichen Methoden auch durch Einwirkung von Eisenpulver und Natronlauge auf Indigblau hergestellt werden kann (D. R. P. 165429, 171785), oder durch Einwirkung von Indigblau auf Indoxyl in alkalischer Lösung (D. R. P. 164509).

Darstellung von Phenylglycin(carbonsäure).

- D. R. P. 163515.* Dr. E. Lippmann. Darstellung von Phenylglycin aus Anilin und Chloressigsäureamylester.
167698. Dr. A. Wohl und Dr. A. Blank. Darstellung von Phenylglycin aus Anilin, Chloressigsäure und Kalk (Magnesia).
169358. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Phenylglycinsalzen.
175797. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
177491. } von Phenylglycin aus Nitrobenzol, Chloressigsäure und Eisen
resp. aus Anilin, Chloressigsäure und Eisenoxydulhydrat.
163043. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Oxäthylanilin aus Anilin und Glykolchlorhydrin.
175586. A. von Janson. Darstellung von ω -Chloracetanilid.
181723. }
158346. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Säurenitrilen (ω -Cyanmethylantranilsäure) aus Aminen, Formaldehyd
158090. }
157617. } Blausäure und von ω -Sulfomethylverbindungen.
156760. }
158718. }
- Pat.anm. K. 25501.* Dr. E. Knoevenagel. Darstellung von Säurenitrilen aus sekundären Basen.
- F. 17810.* Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von ω -Cyanmethylantranilsäure.
- D. R. P. 169186. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt. Verseifung von Säurenitrilen (Phenylaminoacetonitril).

Darstellung von Indoxyl und Indigoblau.

- D. R. P. 163039. }
 166974. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 166213. } von Indoxyl aus Phenylglycin (-phenylglycid usw.).
 166214. }
 180394. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt. Darstellung
 von Indoxyl aus Phenylglycin.
 168292. }
 171172. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Indoxyl
 179933. } aus Phenylglycin resp. Oxäthylanilin und Anthranilodiessigsäure.
 165691. }
 Pat.anm. B. 36266. } Basler Chemische Fabrik. Darstellung von Indoxyl aus
 37584. } Phenylglycin.
 38002. }
 D. R. P. 166447. }
 179759. } Dr. L. Lilienfeld. Darstellung von Indoxyl aus Phenylglycin.
 Pat.anm. L. 18231. }
 19493. }
 D. R. P. 158089. Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Indoxyl
 aus Phenylglycin o-karbonsäure.
 Pat.anm. B. 41708. } F. Becker. Darstellung von Indoxyl aus Phenylglycin mittelst
 31030.* } Natriumcyanamid.

-
- D. R. P. 160783. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenylmilchsäureketon und
 Benzylanilinsulfosäure.
 168302. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Indigo
 aus Indigosulfosäure.
 175423. Dr. A. Rathjen. Darstellung von Indigo aus α -Isatinanilid.
 184693. }
 184694. } Kalle & Co. Darstellung von Isatin aus o-Nitromandelsäure.

Halogen-Indigo.

- D. R. P. 161463. }
 Pat.anm. F. 17182.* }
 D. R. P. 165149. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 167771. } von Chlor- und Bromindigo.
 167830. }
 168638. }
 163280. }
 164384. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Chlor-
 160817. } indigo (Chlorindigweiß).
 162670. }
 176617. }

168301. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffes aus Dianthranilsäure.
177295. } Dieselben. Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Indoxyl
177296. } und Oxyhydrochinon.
180097. Dr. B. Gerland. Darstellung von Indigosulfosäure aus Indigo.
-
- D. R. P. 156829. Dr. G. Ullmann. Reinigung von natürlichem Indigo mit Essig-Schwefelsäure.
179351. Badische Anilin- und Sodafabrik. Reinigung von synthetischem Indigo.
- D. R. P. 158625. } Dieselbe. Herstellung von feinverteiltem Indigo aus Indigblau-
170978. } alkaliverbindungen resp. aus Indigweiß.
178842. }
- D. R. P. 168395. Dieselbe. Herstellung eines für die Gärungsküpe geeigneten Indigblaupräparates.
- Pat.anm. F. 19538. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung eines für die Gärungsküpe geeigneten Indigblaupräparates.
167423. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Verfahren,
167424. } pulverförmige Substanzen (Indigo) leicht netzbar zu machen.

Darstellung von Indigweißpräparaten.

- D. R. P. 174127. }
Pat.anm. F. 19536. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung
F. 20256. } von Indigweißpräparaten und Indigküpen.
F. 21035. }
- D. R. P. 164880. }
164509. }
166835. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Herstellung von Indig-
165429. } weißpräparaten und Indigküpen.
171785. }
- Pat.anm. B. 41090. }

Färbe- und Druckverfahren.

- Pat.anm. M. 23335. H. Müller. Färbeverfahren für Indigo unter Zusatz von Zinn-
oxydulpräparaten.
- T. 8846. G. Tagliani, Färben von Indigoreserveartikeln in der Continueküpe.
- D. R. P. 162198. F. Rechberg. Verbesserung der Tragechtheit von Indigowoll-
färbungen.
- D. R. P. 159414. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Druck- und Ätzverfahren
168288. } für (Halogen-)Indigo.
173878. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Indigo-
179454. } druckverfahren.
163276. } P. Ribbert. Indigodruck und -reserveverfahren.
176426. }

No. 163515. (L. 18140.) Kl. 12q. DR. EDUARD LIPPMANN IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin.

Vom 9. Mai 1903.

Ertoschen Dezember 1905.

Ausgelegt den 5. Juni 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin, das auf der Verseifung des Phenylglycinamylesters mit wäßriger konzentrierter Natronlauge und Abscheidung des Phenylglycins unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Amylalkohols beruht.

Die Darstellung von Phenylglycin aus Monochloressigsäure und Anilin ist bekannt (vergl. Ber. 23, S. 1987). Die Ausbeute an Phenylglycin beträgt jedoch nach diesem Verfahren nur ungefähr $\frac{1}{3}$ der theoretischen, während man nach dem vorliegenden Verfahren eine fast theoretische Ausbeute erhält.

Man hat zur Darstellung von Phenylglycin zwar auch schon den Phenylglycinäthylester verwendet (vergl. Ber. 25, S. 2270), jedoch ist dieses Verfahren technisch nicht anwendbar. Der Phenylglycinäthylester läßt sich nämlich, wie nachgewiesen wurde, nur durch alkoholisches Alkali verseifen; nun ist aber das alkoholische Alkali im vorliegenden Falle für die Erzeugung von Phenylglycin zu teuer, da es erstens ein reines und deshalb kostspieliges Präparat darstellt und 2. auch die Wiedergewinnung des Äthylalkohols zu umständlich und mit zu großen Verlusten verbunden ist.

Nach dem vorliegenden Verfahren wird zur Verseifung als Alkali wäßrige Natronlauge (und zwar Abfall-Natronlauge) mit einem Gehalt von etwa 33 pCt Na OH benutzt. Es ist selbstverständlich, daß eine Verseifung, die mit Natronlauge ausführbar ist, auch durch das kräftiger wirkende Kali in derselben Ausbeute bewirkt werden kann, während der umgekehrte Fall bekanntlich in mancher Hinsicht öfter nicht zutrifft. Da die Natronlauge sich im Preise bedeutend billiger stellt und die Ausbeute bei dem vorliegenden Verfahren mittelst Natronlauge nahezu quantitativ ist, so wird hierdurch die Anwendung des teureren Kalis vermieden.

Wenn man versucht, den Phenylglycinäthylester (Anilidoessigester, Ber. 25, S. 2270) in derselben Weise mit konzentriertem Alkali zu verseifen, wie a. a. O., S. 2280 und S. 2283 für den p-Toluidoessigsäureäthylester angegeben ist, nämlich mittelst konzentrierter Kaliumhydratlösung, und wenn man den Phenylglycinamylester in der gleichen Weise behandelt, so ergeben sich die nachstehenden Vergleichsresultate:

Verseifung mit konzentrierter wäßriger Kaliumhydratlösung	Ausbeute an Phenylglycin
Phenylglycinäthylester (Anilidoessigester)	0
Phenylglycinamylester	97 pCt.
	der Theorie.

Dieselben Resultate erhält man bei Anwendung von Natronlauge. Bei dem vorliegenden Verfahren ist die Wiedergewinnung des Amylalkohols ungemein leicht und nahezu quantitativ; da ferner die Möglichkeit, eine wäßrige Abfalllauge benutzen zu können, die Herstellung des Phenylglycins verbilligt, so wird durch diese Arbeitsweise gegenüber den bisher bekannten Verfahren ein bedeutender technischer Fortschritt erzielt.

Beispiel 1.**Darstellung des Phenylglycinamylesters.**

140 g Monochloressigsäureamylester werden mit 160 g Anilin 5 Stunden auf dem Wasserbad und darauf auf 150° C erhitzt, mit Wasser so lange behandelt, bis sämtliches gebildetes Anilinchlorhydrat gelöst ist, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert.

Der so erhaltene Phenylglycinamylester stellt weißliche, lichtdurchlässige und durch Sonnenlicht nachdunkelnde Plättchen vom Schmelzpunkt 37 bis 39° dar, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Äther, Benzol, Amylalkohol usw. sind. Man erhält ihn in nahezu theoretischer Ausbeute.

Beispiel 2.**Darstellung des Phenylglycins.**

18 g Phenylglycinamylester werden mit 11 g 32prozentiger Natronlauge (vorzugsweise Abfalllauge) bis zum Verschwinden des Öles gekocht, wobei der entweichende Amylalkohol wieder aufgefangen wird. Das ausgeschiedene Natronsalz wird in Wasser gelöst und so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis das Filtrat nach längerem Stehen keine Fällung mehr gibt. Man erhält auf diese Weise 12 g reines Phenylglycin, gleich 97,66 pCt der theoretischen Ausbeute.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylglycinamylester durch Kochen mit kon-

zentrierten wäßrigen Alkalilauge n verseift und das gebildete Phenylglycinalkali durch Säure zerlegt.

No. 167698. (W. 21471.) Kl. 12q. A. WOHL IN LANGFUHR B. DANZIG
UND DR. O. BLANK IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin.

Vom 25. November 1903.

Ausgelegt den 9. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Die bekannte Darstellung des Phenylglycins aus überschüssigem Anilin und Chloressigsäure eventuell unter Zusatz von Natriumacetat gibt keine befriedigenden Ausbeuten hauptsächlich wegen der Kondensation des gebildeten Phenylglycins bzw. des zunächst entstehenden Phenylglycinanilids. Für die Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure ist es bekannt, die Anthranilsäure wie die Chloressigsäure in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze aufeinander zur Einwirkung zu bringen (Patent 127178); ebenso ist es bekannt, die letztere als Salz anzuwenden bei der Darstellung von p-Nitrophenylglycin mittelst p-Nitranilin, weil in beiden Fällen sonst ein basisches Mittel fehlt, um die freiwerdende Salzsäure zu binden, was bei der Darstellung des einfachen Phenylglycins bekanntermaßen durch den Anilinüberschuß bewirkt wird.

Es ist ferner auch bereits bekannt (s. Patent 88433), bei der Umsetzung von p-Nitranilin mit Chloressigsäure neben überschüssigem Nitranilin als gleichartige Ersatzmittel anstatt des Nitranilins andere basische Substanzen, darunter Kalk, anzuwenden; indessen wurde durch Versuche festgestellt, daß unter den Versuchsbedingungen der Patentschrift 88433 die Umsetzung in Gegenwart von Kalk nicht nur nicht, wie im Falle der hier vorliegenden Erfindung, eine Verbesserung darstellt, sondern sehr viel unvollkommener vor sich geht, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Nitranilin infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nur in geringen Mengen in Reaktion tritt und infolgedessen die Chloressigsäure durch Kalk verseift wird, ehe sie auf das Nitranilin einwirken kann.

Unerwarteterweise läßt sich dagegen bei der Darstellung des Phenylglycins selbst eine sehr glatte Umsetzung erzielen, wenn man die Erdalkalisalze der Chloressigsäure anwendet und außerdem dafür sorgt, daß die abgespaltene Salzsäure sofort durch weiteres Alkali oder Erdalkali gebunden wird, so daß bei der

Reaktion nicht das leicht veränderliche Anilinsalz der Anilinoessigsäure, sondern direkt ein Alkali- oder Erdalkalisalz der letzteren entsteht.

Am besten verläuft die Umsetzung mit dem Kalksalz der Chloressigsäure unter allmählichem oder einmaligem Zugeben eines weiteren Äquivalents Kalk; da dieses im Reaktionsgemisch sehr wenig löslich ist, findet unter diesen Bedingungen so gut wie gar keine Bildung von Glycolsäure statt. Statt des Kalks können auch Magnesia oder auch Zinkoxyd oder Bleioxyd usw. verwendet werden.

Beispiel:

10 kg Chloressigsäure werden in 10 l Wasser gelöst und 8 kg Kalkhydrat ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$) unter Kühlung eingetragen; dazu wird eine Mischung von 10 l Alkohol oder Methylalkohol und 30 kg Anilin zugegeben und unter Rühren bis zur Vollendung der Umsetzung erwärmt. Nach dem Abtreiben von Alkohol und Anilin durch Wasserdampf und Erkalten der Masse wird das schwer lösliche Kalksalz abfiltriert und durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Alkalicarbonat in ein Alkalisalz übergeführt. Aus der konzentrierten Lösung der Alkalisalze kann durch die berechnete Menge einer Säure das freie Phenylglycin abgeschieden werden.

Patent-Anspruch:

Darstellung von Phenylglycin bzw. seiner Alkali- oder Erdalkalisalze durch Behandlung von chloressigsäuren Salzen mit überschüssigem Anilin, darin bestehend, daß man diese Verbindungen bei Gegenwart eines in Wasser schwer löslichen Erdalkalis, wie Kalk oder Magnesia, aufeinander einwirken läßt, so daß ein erheblicher Überschuß des basischen Mittels außer Anilin in gelöster Form vermieden wird.

E. P. 9774 vom 26. April 1906. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.)

No. 169358. (B. 39213.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins.

Vom 16. Februar 1905.

Ausgelegt den 7. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Bei der Darstellung des Phenylglycins aus Anilin und Chloressigsäure wurde bisher das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht, das überschüssige Anilin mit Dampf abdestilliert, die alkalische Lösung des Glycins von gleichzeitig gebildetem Anilid getrennt und schließlich das Phenylglycin durch Säure in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Da das Glycin sich in Wasser ziemlich leicht löst, ist es hierbei nicht zu vermeiden, daß nicht unbedeutliche Mengen desselben in der Mutterlauge zurückbleiben. Man war daher, wenn man diesen Teil nicht verloren geben wollte, darauf angewiesen, dasselbe aus der Mutterlauge zum Teil durch weiteres Eindampfen zu gewinnen bezw., z. B. mittelst Äthers, auszuziehen. Diese immerhin umständlichen Operationen lassen sich bei der bisherigen Arbeitsweise nicht umgehen, da ein direktes Eindampfen der alkalischen Lösung des Phenylglycins nach dem Abdestillieren des Anilins und der Trennung vom Anilid nicht zum Ziele führte. Die Lösungen enthalten nämlich die gesamte Menge des der Chloressigsäure entstammenden Chlors als Chlormetall, und es resultiert daher beim Eindampfen ein Gemisch von Phenylglycinalkali und Chloralkali, welches z. B. für die Indigodarstellung technisch nur schlecht verwendbar ist.

Schließlich bedarf es noch einer gesonderten Aufarbeitung, wenn man auch das, wie oben erwähnt, stets gleichzeitig entstehende Anilid nicht verloren geben, sondern ebenfalls noch in Glycin umwandeln will.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Darstellung der Salze des Phenylglycins in einfacher und technisch außerordentlich rationeller Weise mit guter Ausbeute gelingt, wenn man zunächst das gesamte entstandene Phenylglycin in sein Anilid überführt, dasselbe abscheidet und alsdann verseift.

Man verfährt hierbei z. B. derart, daß man das in üblicher Weise aus überschüssigem Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von Wasser erhaltene Reaktionsgemisch einige Zeit zweckmäßig im Vakuum erhitzt, solange noch Wasser fortgeht, dann mit Alkali versetzt und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Man filtriert hierauf das gebildete Anilid, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, ab und entfernt hierdurch die sämtlichen anorganischen Beimischungen. Das Anilid läßt sich schließlich schon mit 1 Mol. Alkali verseifen, so daß man beim Eindampfen direkt reines Phenylglycinalkali erhalten kann.

Beispiel 1.

100 kg Chloressigsäure und 500 kg Anilin werden 3 Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf steigert man die Temperatur auf 120° und unterwirft das Reaktionsprodukt in geeigneten Gefäßen einer Vakuumdestillation, solange Wasser überdestilliert. Man versetzt mit Soda und destilliert das hierdurch aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Erkalten erstarrt das Phenylglycinanilid kristallinisch. Man filtriert dasselbe ab, erhitzt mit Alkalilauge, welche 1 Mol. Ätzalkali auf 1 Mol. angewendeten Anilids enthält, in einem Druckgefäß und dampft nach Beendigung der Verseifung und Entfernung des abgespaltenen Anilins eventuell im Vakuum zur Trockne.

Beispiel 2.

100 kg Chloressigsäure, gelöst in 200 l Wasser, werden zu 500 kg Anilin zugegeben. Die Lösung wird drei Stunden unter Rückflußkühlung zum Kochen erhitzt und dann das Wasser im Vakuum abdestilliert. Im Laufe der Destillation steigert man die Temperatur auf 120 bis 140° und setzt die Operation so lange fort, als noch Wasser übergeht. Man versetzt mit Natronlauge, trennt die wäßrige Schicht von der das Anilid enthaltenden Anilinschicht und bringt letztere unter Zusatz von Alkalilauge in einen Rührautoklaven. Man erhitzt auf etwa 140°, um das Anilid zu verseifen, destilliert nach vollendeter Verseifung das überschüssige Anilin ab und dampft die erhaltene Lösung des Phenylglycinsalzes zur Trockne.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenylglycins, darin bestehend, daß man das aus Anilin und Chloressigsäure mit oder ohne Zusatz von Wasser erhaltene Reaktionsprodukt zunächst zur Überführung des Phenylglycins in dessen Anilid erhitzt, von der wäßrigen Salzlösung abtrennt, mit Alkali verseift und die erhaltene Lösung des Phenylglycinsalzes eindampft.

Fr. P. 352311 vom 11. März 1905. A. P. 818341 vom 21. September 1905. N. Behaghel und G. K. Schumann (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 5564 vom 16. März 1905.

No. 175797. (F. 20556.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben.

Vom 23. August 1905.

Ausgelegt den 31. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Im Laufe der letzten Jahre sind mehrere Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin unter Patentschutz gestellt worden, die eine vorteilhaftere Gewinnung jenes für die Herstellung von Indigo wichtigen Produktes bezwecken. Jene Verfahren gehen von Anilin aus.

Es wurde nun gefunden, daß man Phenylglycin unmittelbar aus Nitrobenzol herstellen kann, wenn man dieses mit Chloressigsäure und Eisen umsetzt. Daß eine derartige Umsetzung mit günstiger Ausbeute zum Phenylglycin führen werde, konnte man nicht voraussehen, da ja schon die einfacheren Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Anilin mit Chloressigsäure keinen glatten Reaktionsverlauf ergeben, und da man bei der bekannten Heftigkeit der Nitrobenzolreduktion durch Eisen namentlich auch eine Reduktion der Chloressigsäure zu Essigsäure erwarten konnte.

Der verhältnismäßig günstige Verlauf des Verfahrens dürfte mitbedingt sein durch die Unlöslichkeit des Eisenphenylglycinats, durch welche diese bei dem Verfahren entstehende Verbindung einer weiteren Reaktion entzogen wird.

Beispiel:

Ein mit Rührwerk, Rückflußkühler und Thermometer versehenes Gefäß wird mit 620 kg Nitrobenzol, 1000 kg gemahlenem Gußeisen und 70 kg Anilin beschickt. Man erwärmt auf etwa 70° und läßt eine Lösung von 740 kg Monochloressigsäure in etwa 1000 l Wasser

allmählich hinzuffießen. Die Temperatur dieser Chloressigsäurelösung sei anfangs etwa 50° und wird allmählich bis auf 90° gesteigert. Das Zuffießen der Chloressigsäurelösung wird derart geregelt, daß die Masse im Reaktionsgefäß im lebhaften Sieden erhalten wird. Zum Schluß erwärmt man noch 2 Stunden auf 98 bis 100° und neutralisiert hierauf mit konzentrierter Sodalösung; man verbraucht hierzu etwa 600 kg kalkinierte Soda.

Nunmehr wird mit Wasserdampf destilliert, wobei etwa 70 kg Anilin übergehen, die bei einer weiteren Operation verbraucht werden.

Das Reaktionsgemisch wird nun durch eine Filterpresse filtriert und der Preßrückstand erschöpfend mit Wasser ausgewaschen. Aus den vereinigten, auf etwa 3000 l eingeeengten Filtraten wird durch Zusatz der erforderlichen Menge einer Mineralsäure das Phenylglycin ausgefällt.

Ersetzt man im obigen Beispiel das Nitrobenzol durch die äquivalente Menge eines der drei isomeren Nitrotoluole, so erhält man die bekannten Tolyglycine.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und Homologen desselben, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrobenzol bzw. o-, m- oder p-Nitrotoluol mit Eisen und Chloressigsäure in der Wärme behandelt.

E. P. 9700 vom 25. April 1906.

No. 177491. (B. 21081.) Kl. 12 q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen.

Vom 29. Dezember 1905.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Das übliche Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin durch Einwirkung von Chloressigsäure auf überschüssiges Anilin oder auf Anilin in Gegenwart Salzsäure bindender Mittel, z. B. Alkalien, Acetate usw., liefert schlechte Ausbeuten, indem durch Einwirkung von Chlor-

essigsäure auf bereits gebildetes Phenylglycin Nebenprodukte entstehen.

Versuche haben ergeben, daß man gute Ausbeuten erzielt, wenn man dafür sorgt, daß sich das gebildete Glycin im Augenblicke seiner Entstehung in Form eines unlöslichen Schwer-

métallsalzes ausscheidet und so der weiteren Einwirkung der Chloressigsäure entzieht. Dies erreicht man unschwer, indem man so arbeitet, daß man Anilin bezw. dessen Homologe mit Chloressigsäure in Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, wie Eisenoxydulhydrat, in gesättigter Salzlösung in der Wärme zur Wechselwirkung bringt.

Die allgemeine Arbeitsweise läßt sich demnach etwa in folgender Weise kennzeichnen:

Man läßt Chloressigsäure in Gegenwart von Eisenoxydulhydrat oder von Ferrocyanat und konzentrierter Salzlösung auf Anilin einwirken, filtriert das in heißer konzentrierter Salzlösung unlösliche Phenylglycin-Eisensalz ab und zerlegt es durch fixe oder kohlen-saure Alkalien.

Beispiel:

1250 kg Eisenchlorür werden in Wasser gelöst und mit der nötigen Menge Natronlauge oder Soda gefällt; dazu fügt man 300 kg Kochsalz und erhitzt das Gemenge auf 90 bis 100° C. Nun fügt man 472 kg Chloressigsäure hinzu, rührt einmal um, läßt 510 kg Anilin rasch zu-

fließen und erhitzt 1 1/2 Stunden unter Rückflußkühlung. Nach dem Erkalten wird das entstandene Phenylglycineisensalz abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, mit Wasser angerührt und mit Natronlauge oder Soda zerlegt. Die Masse wird mit Dampf zum Sieden erhitzt und das nicht gebundene Anilin abdestilliert. Man filtriert vom Eisenoxydul bezw. Ferrocyanat ab und fällt aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Mineralsäure das Phenylglycin aus.

Auf dieselbe Weise erhält man Tolyglycin, wenn man im obigen Beispiel an Stelle des Anilins die äquivalente Menge Tolidin einsetzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Anilin bezw. dessen Homologe mit Chloressigsäure in Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Schwermetalle, wie Eisenoxydulhydrat, in gesättigter Salzlösung in der Wärme zur Wechselwirkung bringt.

No. 163043. (B. 37059.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminverbindungen.

Vom 30. April 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Zur Darstellung von Oxäthylanilin hat man bisher Anilin und Glykolchlorhydrin miteinander erhitzt (s. Berichte 22, S. 2092; Journal für praktische Chemie 44, S. 17). Man erhält auf diese Weise neben Oxäthylanilin nicht unbeträchtliche Mengen von Dioxäthylanilin, so daß durch fraktionierte Destillation das Oxäthylanilin aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden muß. Außerdem entsteht auch infolge gleichzeitigen Reagierens der Hydroxylgruppe Diphenyläthylendiamin sowie Diäthylendiamin (Diphenylpiperazin).

Es wurde nun gefunden, daß Anilin sowie andere aromatische Aminverbindungen auch bei Gegenwart von Wasser mit Glykolchlor(brom)hydrin reagieren, unter Bildung von Oxäthylanilin usw. Dieses Verfahren besitzt gegenüber dem bisher benutzten, oben gekennzeichneten den wesentlichen und unerwarteten Vorteil, daß die Ausbeuten an Oxäthylanilin danach bedeutend höher sind, und daß die Bildung von Dioxäthylanilin so gut wie

vollkommen vermieden wird. Auch entsteht in diesem Falle kein Diphenyläthylendiamin und kein Piperazinderivat.

Weiterhin besitzt das vorliegende Verfahren den Vorzug, daß man die wäßrigen Lösungen der Glykolhalogenhydrine, die bei der Darstellung dieser Körper zunächst entstehen, ohne weiteres verwenden kann, wodurch ihre umständliche und kostspielige Gewinnung durch Ausziehen der wäßrigen Lösung mit Äther oder dergl. in Wegfall kommt.

Um gute Ausbeuten zu erzielen, ist es zweckmäßig, auf 1 Molekül Glykolhalogenhydrin mindestens 2 Moleküle der Aminverbindung anzuwenden; doch kann man auch an Stelle der überschüssigen Aminverbindung Halogenwasserstoff bindende Mittel, wie Acetat oder Soda, hinzusetzen. Wendet man Aminocarbonsäuren (z. B. Anthranilsäure) an, so genügt die Verwendung von 1 Molekül, wenn man von den Salzen dieser Säuren ausgeht.

Die nach vorliegendem Verfahren erhält-

lichen Oxäthylaminoverbindungen bilden u. a. ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Indoxyl und dessen Derivaten.

Beispiel 1.

186 Teile Anilin, 200 Teile Wasser, 80 Glykolchlorhydrin werden zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Lösung wird alkalisch gemacht und das entstandene Oxäthylanilin durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Anilin befreit.

Beispiel 2.

159 Teile anthranilsaures Natron, 300 Teile Wasser, 80 Teile Glykolchlorhydrin werden zwei Stunden gekocht: beim Erkalten scheidet sich die Oxäthylanilin-o-carbonsäure als bald erstarrendes Öl ab.

Die Säure wird durch Umlösen in verdünnter Sodalösung und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Sie löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

Beispiel 3.

242 Teile Monoäthylanilin, 300 Teile Wasser, 80 Teile Glykolchlorhydrin werden zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung zur Isolierung des Äthyloxäthylani-

lins (Berichte 17, S. 677) ist die gleiche wie in Beispiel 1.

Beispiel 4.

214 Teile o-Toluidin, 300 Teile Wasser, 80 Teile Glykolchlorhydrin werden vier Stunden gekocht; man arbeitet alsdann wie in Beispiel 1 auf. Das Oxäthyl-o-toluidin ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 285 bis 286°.

An Stelle von Toluidin lassen sich in analoger Weise andere aromatische Amine wie die Xylidine, Naphthylamine und dergl. verwenden; in allen Fällen kann man an Stelle von Glykolchlorhydrin auch Glykolbromhydrin anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxäthylanilin und anderen aromatischen Oxäthylaminoverbindungen durch Erhitzen von Anilin oder anderen primären oder sekundären aromatischen Aminoverbindungen mit Glykolhalogenhydrinen, darin bestehend, daß man das Erhitzen bei Gegenwart von Wasser vornimmt.

Fr. P. 350002 vom 17. Juni 1904. A. P. 778772 vom 15. September 1904 N. Behaghel und K. Schumann (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 13956 vom 20. Juni 1904.

No. 175586. (J. 8355.) KL. 12 o. ALFRED VON JANSON IN SCHLOSZ GERDAUEN, OSTPR.

Verfahren zur Darstellung des ω -Chloracetanilids und seiner Homologen.

Vom 5. April 1905.

Ausgelegt den 31. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung der ω -Chloracetanilide (Berichte X, 1377) sind aus verschiedenen Gründen für die technische Ausführung im großen wenig geeignet. Einerseits besitzen die erforderlichen Ausgangsmaterialien derart unangenehme Eigenschaften, daß ihre Anwendung im Großbetriebe mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, so z. B. das die Schleimhäute heftig angreifende Chloracetylchlorid und das äußerst hygroskopische Phosphorsäureanhydrid. Andererseits liefern die bekannten Verfahren qualitativ und quantitativ recht mangelhafte Ausbeuten an ω -Chloracetanilid, indem stets nebenher andere

Produkte, Piperazine und Imidchloride (Annalen 214, 222) entstehen.

Das im nachfolgenden beschriebene Verfahren bietet einen bequemen Weg zur Darstellung der ω -Chloracetanilide. Es besteht darin, daß man Monochloressigsäure in Gegenwart von Phosphorchloriden oder von Thionylchlorid auf Salze, z. B. auf die salzsauren Salze der primären Anilinbasen, einwirken läßt.

Das Verfahren bietet vor den bis dahin bekannten den Vorteil, daß danach mit Leichtigkeit eine Ausbeute von 70 bis 80 pCt an ω -Chloracetanilid erhalten werden kann, und ferner den, daß das Reaktionsprodukt sich

direkt als weißes Kristallpulver vom F. P. 131 bis 134° O (Bischoff und Walden geben Annalen 279, S. 57 den F. P. 133,5 bis 134,5° C an), also vollkommen rein abscheidet.

Die praktische Ausführung des Verfahrens möge aus folgenden Beispielen ersehen werden:

Beispiel 1.

In einem passenden, mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 260 Teilen salzsaurem Anilin und 200 Teilen Monochloressigsäure bei etwa 100° zum Schmelzen gebracht, worauf man allmählich 100 Teile Phosphortrichlorid zufließen läßt. Die Reaktion vollzieht sich unter lebhafter Salzsäureentwicklung und ist beendet, sobald diese nachläßt und die Masse beginnt, fest zu werden. Man erhitzt nun zweckmäßig noch kurze Zeit auf 140 bis 160°, läßt dann erkalten und trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein. Das hierbei sich ausscheidende ω -Chloracetanilid wird abfiltriert und kann aus Alkohol umkristallisiert werden.

Beispiel 2.

260 Teile salzsaures Anilin und 200 Teile Monochloressigsäure werden in dem unter Bei-

spiel 1 erwähnten Gefäße bei 100 bis 110° zusammengeschmolzen, worauf man bei 50 bis 60° unter Umrühren 250 Teile Thionylchlorid langsam zufließen läßt. Die Reaktion ist beendet, sobald die Entwicklung von Salzsäure nachläßt. Die Weiteraufarbeitung der Schmelze erfolgt wie im Falle 1.

In obigen Beispielen kann das salzsaure Anilin durch die äquivalenten Mengen von Salzen der Homologen des Anilins ersetzt werden; ferner können an Stelle des Phosphortrichlorids im Falle 1 die äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid zur Anwendung gelangen.

Das ω -Chloracetanilid dient zur Herstellung von synthetischen Indigo.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des ω -Chloracetanilids und seiner Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Chloressigsäure auf die Salze des Anilins und seiner Homologen in Gegenwart von Phosphorchloriden oder von Thionylchlorid einwirken läßt.

Fr. P. 366646 vom 28. Mai 1906.

No. 181723. (B. 34979.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen.

Zusatz zum Patente 157909 vom 14. November 1901.)*

Vom 9. August 1903.

Ausgelegt den 25. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Durch Patent 157909 und dessen Zusatz 157910 ist ein Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen geschützt, das durch die Verwendung von primären Aminen einerseits, von Verbindungen der schwefligen Säure bzw. ihrer Salze mit Aldehyden andererseits und die schließliche Einwirkung blausaurer Salze auf die aus jenen beiden Komponenten entstehenden sogenannten ω -Sulfosäuren gekennzeichnet ist. Wie bereits in dem Hauptpatent hervorgehoben wurde, unterscheidet sich dieses Verfahren unter anderem auch dadurch sehr wesentlich von dem des Patents 132621, daß mehrere Operationen, so z. B. die Erzeugung der Schiffschen Basen und ihre Abscheidung, die

Anlagerung von Bisulfit an diese und die Isolierung der Additionsprodukte, die in vielen Fällen mit besonderen Umständen und Kosten oder technischen Schwierigkeiten verbunden sind, fortfallen, während durch Kondensation molekularer Mengen der Aldehyd-Bisulfitverbindungen mit den primären Aminen die ω -Sulfosäuren mit der größten Leichtigkeit entstehen und auch ohne weiteres der Einwirkung der blausauren Salze unterworfen werden können. Es liegt in der Natur der Sache, daß das Verfahren des Patents 132621 nur auf solche Amine anwendbar ist, die Schiffsche Basen zu liefern befähigt sind, in allen denjenigen Fällen aber versagen muß, in denen diese Vor-

*) Früheres Zusatzpatent 157910. Vergl. B. VII, S. 254, 777.

aussetzung nicht zutrifft, wie z. B. bei Verwendung von sekundären Aminen. Im Gegensatz dazu hat sich nun gezeigt, daß das Verfahren des Hauptpatents in gewissen Fällen auch dann anwendbar ist, wenn das Verfahren des Patents 132621 überhaupt nicht zum Ziele führt. Allerdings erfährt die Reaktion hier überraschenderweise eine sehr wesentliche Einschränkung, indem nach den bisherigen Versuchen nur die Formaldehyd-Bisulfitverbindung in glatter Weise mit substituierten Aminem reagierte, während es bisher noch nicht gelungen ist, z. B. den sonst sehr reaktionsfähigen Benzaldehyd an Stelle von Formaldehyd oder andererseits z. B. Benzylanilin bezw. die entsprechenden Toluidinderivate usw. zur gleichen Reaktion zu veranlassen.

Bei weiterer Bearbeitung des Gegenstandes hat sich aber nun weiter ergeben, daß gerade diese letztere Tatsache sehr erwünscht sein kann, nämlich dann, wenn es sich darum handelt, solche Gemische zunächst zu zerlegen und alsdann weiterzuverarbeiten, deren einzelne Bestandteile sonst nur auf umständlichem Wege getrennt werden können. In solchen Fällen macht man z. B. in der Weise von der obenerwähnten Verschiedenartigkeit im Verhalten der Amine bezw. Aldehyde Gebrauch, daß man ein Gemisch aus mehreren Aminem oder aminähnlichen Basen (wie z. B. Chinolin und dergl.) mit den entsprechenden Aldehydbisulfiten behandelt und nach Abtrennung derjenigen Bestandteile, die nicht reagiert haben, die entstandenen ω -Sulfosäuren auf Nitrile oder in anderer Weise verarbeitet.

Man kann aber auch noch in einer anderen Richtung die oben geschilderten Tatsachen für die besonderen Zwecke der Nitrilgewinnung verwerten, nämlich zur Entfernung von Nebenprodukten aus fertig gebildeten Nitrilen. Während z. B. Anilin und Monomethylanilin, wie aus obigem hervorgeht, durch Formaldehydbisulfit mit Leichtigkeit in die entsprechenden ω -Sulfosäuren übergeführt werden können, ist das aus Anilin erhaltliche ω -Cyanmethylanilin $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ nicht befähigt, mit Formaldehydbisulfit zu reagieren. Ist letzteres Nitril also aus irgendeinem Grunde bei seiner Darstellung durch z. B. Anilin verunreinigt worden, so läßt sich durch Behandeln des Gemisches mit Formaldehydbisulfit diese Verunreinigung in einfachster Weise entfernen und gleichzeitig in eine Verbindung, die ω -Sulfosäure, überführen, welche unmittelbar für die Nitrilbildung — in einer der nächsten Operationen — geeignet ist. Das gleiche gilt für eine etwaige Verunreinigung des Nitrils durch Monomethylanilin und dergl.

Was nun insbesondere das Verfahren zur Darstellung von Nitrilen aus substituierten

Aminem anlangt, so gestaltet es sich vollkommen analog dem im Hauptpatent sowie dessen Zusatz beschriebenen. Man kondensiert also die betreffende Monoalkylverbindung bezw. das Hydrazin mit der Formaldehydverbindung zu der entsprechenden ω -Sulfosäure und führt diese durch weitere Behandlung mit einem Cyanid in das gewünschte Nitril über.

Beispiel 1.

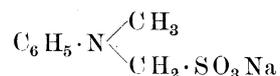
Angewendet eine wäßrige Lösung von 134 g oxymethylensulfosaurem Natrium und 108 g Phenylhydrazin.

Man erwärmt unter Rühren auf dem Wasserbade behufs Herbeiführung der Kondensation. Diese erfolgt sehr rasch und beginnt bereits bei Temperaturen von 50 bis 60°. Nachdem sämtliches Phenylhydrazin verschwunden und vollkommen klare Lösung eingetreten ist, fügt man eine wäßrige, 65 g 100 prozentige Cyankali enthaltende Lösung hinzu. Es tritt sofortige Abscheidung eines Öles ein, das von der wäßrigen Schicht abgetrennt und mit verdünnter Essigsäure, in der es im Gegensatz zum Phenylhydrazin selbst unlöslich ist, durchgeschüttelt wird. Man erhält auf diese Weise ein dickes Öl, das nach dem Verseifen mit Salzsäure und Übersättigen mit Alkali durch eine starke Ammoniakentwicklung sich als Säurenitril zu erkennen gibt.

Beispiel 2.

Verwendung eines Gemisches von Mono- und Dimethylanilin behufs Darstellung des Nitrils des Methylphenylglycins.

Gegeben sei eine Mischung von Mono- und Dimethylanilin von unbekanntem Gehalt. Man behandelt zunächst nur eine Probe der Mischung mit einer zur Bindung des Monomethylanilins sicher ausreichenden Menge Formaldehydbisulfit und führt dadurch das Monomethylanilin in eine ω -Sulfosäure von der Konstitution



über, während das Dimethylanilin unter diesen Umständen unverändert bleibt und daher durch einfache Scheidung oder Ausäthern oder analoge Weise leicht entfernt und bestimmt werden kann. Man behandelt nunmehr die Gesamtmenge der Mischung mit dem entsprechenden, durch die Vorprobe ermittelten Betrag an Formaldehydbisulfit, trennt das unverändert gebliebene Dimethylanilin von der ω -Sulfosäure und führt diese in das Nitril über.

Beispiel 3.

In derselben Weise läßt sich auch ein Gemisch aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin zur Darstellung von Nitrilen verwenden.

Die Trennung und Weiterverarbeitung des Basengemisches wird in nachstehender Weise durchgeführt:

a) Behandlung des Basengemisches mit Formaldehydbisulfit, wodurch die Überführung des Anilins und Monomethylanilins in die entsprechenden ω -Sulfosäuren bewirkt wird; b) Abtrennung des unangegriffenen gebliebenen Dimethylanilins durch Ausäthern oder Anwendung eines anderen geeigneten Lösungsmittels; c) Regenerierung der beiden Basen Anilin und Monomethylanilin durch Spaltung der ω -Sulfosäuren; d) Behandlung des Gemisches von Anilin und Monomethylanilin mit Benzaldehydbisulfit, wobei nur das Anilin reagiert, während das Monomethylanilin unverändert bleibt; e) Abtrennung des Monomethylanilins durch Ausäthern oder dergl.; f) Überführung der Benzaldehyd-Bisulfitverbindung des Anilins in das entsprechende Nitril und des Monomethylanilins in die Formaldehyd-Bisulfitverbindung sowie das Nitril des Methylphenylglycins.

Man kann auch die Reihenfolge der Operationen abändern:

a) Behandeln des Basengemisches mit Benzaldehydbisulfit; b) Trennung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin von der aus dem Anilin entstandenen ω -Sulfosäure; c) Behandlung der Mischung von Mono- und Dimethylanilin mit Formaldehydbisulfit, wobei nur das Monomethylanilin reagiert; d) Abtrennung des Dimethylanilins; e) Überführung der nach b) und c) gewonnenen ω -Sulfosäuren in die entsprechenden Nitrile.

Beispiel 4.

Reinigung des Nitrils des Phenylglycins von beigemengtem Anilin.

Die quantitative Bestimmung des dem Nitril beigemengten Anilins erfolgt durch Analyse einer Probe gemäß Beispiel 2. Man behandelt alsdann die Gesamtmenge des Nitrils mit der entsprechenden Menge Formaldehydbisulfit behufs Überführung des Anilins in die ω -Sulfosäure, während das Nitril unverändert bleibt, nach dem Abkühlen erstarrt und daher durch Filtration abgetrennt wird. Die wäßrige Lösung kann bei der nächsten Operation der Nitrilbildung mitverwendet werden. In analoger Weise verfährt man bei der Reinigung anderer Nitrile, z. B. aus Formaldehyd und Monomethylanilin oder Phenylhydrazin (siehe

Beispiel 1) oder aus Benzaldehyd und Anilin usw.

Handelt es sich beispielsweise um die Trennung der ω -Cyanmethylantranilsäure von beigemengter Anthranilsäure, so löst man das Gemisch in der entsprechenden Menge Soda, behandelt die Lösung mit Formaldehydbisulfit und trennt das Nitril von der ω -Sulfosäure durch Ansäuern mit einer Säure, z. B. Essigsäure oder schwefliger Säure, wodurch das Nitril ausgeschieden wird, während die ω -Sulfosäure gelöst bleibt.

Die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhältlichen Nitrile sollen teils als solche, teils als Zwischenprodukte für die Darstellung von Farbstoffen, photographischen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Eine weitere Ausbildung des durch das Patent 157909 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Säurenitrilen, darin bestehend, daß man statt der primären aromatischen Amine aromatische Hydrazine und deren Derivate verwendet und diese nach ihrer Umwandlung in die entsprechenden ω -Sulfosäuren mittelst Formaldehydbisulfits durch die schließliche Einwirkung von Cyaniden in die entsprechenden Nitrile überführt.
2. Eine Abänderung des durch das Patent 157909 und vorstehenden Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrilen, darin bestehend, daß man statt der einheitlichen Amine bezw. Hydrazine zur Darstellung von Nitrilen Gemische von Aminen bezw. Hydrazinen verwendet und diejenigen Bestandteile der Basen, die bei der Einwirkung von Aldehydbisulfiten ω -Sulfosäuren zu liefern imstande sind, durch schließliche Behandlung mit Cyaniden in Nitrile überführt.
3. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 2 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrilen, darin bestehend, daß man solche Nitrile, die mit den zu ihrer Darstellung benutzten Aminen bezw. Hydrazinen vermischt (d. h. verunreinigt) sind, mit den Bisulfitverbindungen derjenigen Aldehyde, welche zur Darstellung der betreffenden Nitrile verwendet wurden, behandelt und alsdann die unveränderten gebliebenen Nitrile von den entstandenen ω -Sulfosäuren abtrennt, wodurch die unmittelbare Weiterverarbeitung dieser letzteren ermöglicht wird.

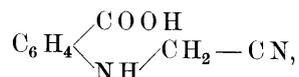
No. 158346. (B. 33697.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung der ω -Cyanmethylantranilsäure.

Vom 21. Februar 1903.

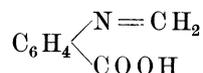
Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 9. Januar 1905.

Nach den Angaben in den Patentschriften 117924 und 120105 entsteht, wenn man die v. Miller und Plöchl'sche Reaktion zur Darstellung von Säurenitrilen auf die Anthranilsäure zu übertragen versucht, nicht das Nitril



sondern ein Körper, an dessen Bildung die Blausäure nicht beteiligt ist.

Die weitere Untersuchung dieser Verbindung hat nun ergeben, daß sie durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Formaldehyd entstanden ist; jedoch kommt ihr nicht eine den gewöhnlichen Schiffschen Basen analoge Zusammensetzung



zu, da sie von wäßrigen Alkalien nicht gelöst wird.

Es wurde weiter gefunden, daß die Bildung dieses Kondensationsproduktes nicht nur in ätherischer Lösung erfolgt, sondern mit Ausnahme der Alkohole auch in anderen organischen Solventien und vor allen Dingen auch dann, wenn man Anthranilsäure mit technischer Formaldehydlösung zusammenreibt. Nach den Angaben der Literatur (Heller, Annalen, Bd. 324, S. 119), wonach „unter allen Versuchsbedingungen, auch unter solchen, welche für die Bildung einer einfachen Anhydroverbindung besonders günstig sind, aus Formaldehyd und o-Aminobenzoesäure nur die Diphenaminbase erhalten wird“, war die Entstehung dieses durch Zusammentritt äquimolekularer Mengen Formaldehyd und Anthranilsäure gebildeten Kondensationsproduktes nicht zu erwarten. Es bildet sich dieses neue Kondensationsprodukt sogar aus der Diphenaminbase, wenn man diese der Einwirkung eines zweiten Moleküls Formaldehyd unterwirft.

Dieses Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Anthranilsäure läßt sich nun durch Behandlung mit Blausäure oder deren Salzen in die ω -Cyanmethylantranilsäure bzw. deren Salze überführen. Trägt man es als fein zerriebenes Pulver z. B. in die wäßrige Lösung eines Metallcyanids in der Kälte oder besser unter Erwärmen ein, so geht es glatt in Lösung

unter Bildung des entsprechenden Metallsalzes der ω -Cyanmethylantranilsäure. Letztere kann entweder als solche durch Säuren ausgeschieden oder aber durch Verseifung direkt in die für die Indigofabrikation so wichtige Phenylglycin-o-karbonsäure übergeführt werden. In gleicher Weise erhält man das Nitril, wenn man die genannte Formaldehydverbindung mit einer wäßrigen Blausäurelösung auf dem Wasserbade digeriert.

Beispiele:

Darstellung des Kondensationsproduktes aus Anthranilsäure und Formaldehyd.

a) In wäßriger Suspension.

160 Gewichtsteile einer feuchten Anthranilsäure von 85,6 pCt Gehalt an reiner Säure werden mit 80 Teilen einer technischen Formaldehydlösung von 40 pCt zu einer Paste gut verrieben und diese dann einige Zeit auf 50 bis 60° erwärmt. Das Produkt erstarrt zu einer festen Masse, die in Sodalösung oder verdünnten Alkalien nicht mehr löslich ist.

b) In ätherischer Lösung.

Man löst 137 Gewichtsteile Anthranilsäure in etwa 1 l Äther auf dem Dampfbade und fügt 70 Gewichtsteile technische Formaldehydlösung von 40 pCt hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt zum Teil kristallinisch aus; der Rest kann durch Abdampfen des Äthers sofort rein erhalten werden.

Das so gewonnene Kondensationsprodukt bildet gelblichweiße Kristalle, welche unter allmählicher Zersetzung unscharf zwischen 145 bis 150° schmelzen. Es ist unlöslich in wäßrigen Alkalien und verdünnten Säuren in der Kälte, es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aceton. Die Verbindung zeichnet sich ferner besonders dadurch aus, daß sie im Dunkeln beim Reiben mit einem Glasstabe lebhaft aufleuchtet.

Überführung des Kondensationsproduktes in ω -Cyanmethylantranilsäure.

1. In eine aus 75 Teilen Cyankalium in 500 Teilen Wasser mit der berechneten Menge

Salzsäure dargestellte Blausäurelösung trägt man in der Kälte das aus 137 Gewichtsteilen Anthranilsäure erhaltene Kondensationsprodukt unter Umrühren ein. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion eingeleitet, und die Masse erstarrt alsbald unter Bildung des Nitrils.

2. Das nach a) oder b) aus 137 Gewichtsteilen Anthranilsäure erhaltene Reaktionsprodukt wird fein zerrieben und bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 72 Gewichtsteilen Cyankalium in 300 Gewichtsteilen Wasser unter Umrühren eingetragen. Zum Schlusse erwärmt man auf dem Wasserbade, bis eine klare, schwach blaugrün fluoreszierende Lösung entstanden ist, welche das Kaliumsalz der Cyanmethylantranilsäure enthält. Zur Überführung des ω -cyanmethylantranilsäuren Kaliums in das neutrale Salz der Phenylglycinkarbonsäure wird die Lösung direkt mit

115 Gewichtsteilen Natronlauge von 40° Bé. verseift.

Statt der wäßrigen Lösungen lassen sich mit dem gleichen Erfolge auch alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungen verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der ω -Cyanmethylantranilsäure oder deren Salze durch Behandlung von Anthranilsäure mit Formaldehyd und Blausäure oder ihren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus Formaldehyd und Anthranilsäure erhaltene, in verdünnten, kalten, wäßrigen Alkalien unlösliche Kondensationsprodukt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Cyanwasserstoffsäure oder deren Salzen umsetzt.

A. P. 765576 vom 11. August 1903, Graul (B. A. S. F.). Fr. P. 338902 vom 1. Juli 1903.

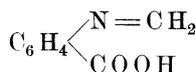
No. 158090. (B. 35440.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus Anthranilsäure und Formaldehyd.

Vom 15. Oktober 1903.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

In der Patentschrift 117924 ist ein Einwirkungsprodukt aus Formaldehyd und Anthranilsäure beschrieben, welches entsteht, wenn man beide Verbindungen in ätherischer Lösung aufeinander einwirken läßt, und welches u. a. dadurch charakterisiert ist, daß es beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Formaldehyd abspaltet und durch Diazotierung und Umkochen in Salicylsäure übergeht. Zur weiteren Kennzeichnung dieser Verbindung ist besonders bemerkenswert, daß sie in verdünnten wäßrigen Alkalien in der Kälte unlöslich ist, mithin nicht eine den gewöhnlichen Schiffchen Basen analoge Zusammensetzung



besitzt.

Ein zweites Kondensationsprodukt ist in Liebigs Annalen, Bd. 324, S. 118 beschrieben. Es entsteht aus 2 Molekülen Anthranilsäure und 1 Molekül Formaldehyd in alkoholischer oder wäßriger Lösung und wird dementsprechend als Methylendiantranilsäure bezeichnet. Es wird mitgeteilt, daß unter allen Versuchsbedingungen, welche zu einheitlichen, kristallisierten Kondensationsprodukten führen,

nur die Methylendiantranilsäure erhalten wurde, speziell auch unter solchen Reaktionsverhältnissen, unter denen man die Bildung einer einfachen Anhydroverbindung aus gleichen Molekülen der Komponenten hätte erwarten können. Auch in wäßriger Lösung soll stets nur die Bildung des Diphenaminderivates erfolgen. Diese Verbindung soll bei 157° schmelzen und ist alkalilöslich.

Eine weitere Verbindung, die Anhydroverbindung, welche ebenfalls in Alkali löslich ist, wird erhalten, wenn man anthranilsäures Natron oder auch freie Anthranilsäure in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Eis mit der äquivalenten Menge Formaldehyd versetzt; diese stellt eine selbst bei tiefen Temperaturen äußerst unbeständige Verbindung dar.

Schließlich entsteht nach den Angaben im Journal für praktische Chemie N. F. 63 (1901) S. 243 aus Formaldehyd und Anthranilsäure in saurer Lösung ein harziges Reaktionsprodukt welches bei 200° noch nicht schmelzen soll; es ist demnach von den vorgenannten Verbindungen durchaus verschieden.

Es hat sich nun gezeigt, daß das zuerst genannte alkaliumlösliche Kondensationsprodukt auch, und zwar in glatter Reaktion, gebildet

wird, wenn man Anthranilsäure statt in ätherischer in wäßriger Suspension oder Lösung mit der berechneten Menge Formaldehyd verrührt. Hierbei entsteht vielleicht als Zwischenprodukt die obenerwähnte alkalilösliche Anhydroverbindung, da diese letztere, wie gefunden wurde, von selbst, besonders bei steigender Temperatur, in das alkaliiunlösliche Produkt übergeht. Man hat hierdurch eine technisch wichtige Abscheidungsmethode der Anthranilsäure, indem letztere selbst noch aus sehr verdünnten Lösungen in Form dieser alkaliiunlöslichen Formaldehydverbindung durch die berechnete Menge Formaldehyd ausgefällt werden kann. Charakteristisch für diese Verbindung ist besonders die Eigenschaft, im Dunkeln beim Berühren mit einem Glasstab lebhaft aufzuleuchten. Sie bildet gut ausgebildete, gelblichweiße Kristalle, welche in Wasser unlöslich, in siedendem Benzol und kaltem Alkohol schwer löslich, in Aceton leichter löslich sind und unter allmählicher Zersetzung bei etwa 150° schmelzen. Sie ist durch eine weitgehende Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet und soll u. a. Verwendung finden für die Darstellung von

Ausgangsmaterialien für die Indigofabrikation. So liefert sie mit Blausäure oder deren Salzen die *o*-Cyanmethylantranilsäure bezw. deren Salze.

Beispiel:

160 Gewichtsteile einer feuchten technischen Anthranilsäure von 85,6 pCt Reingehalt werden mit 500 Teilen Wasser zu einer Paste verrührt und zu dieser 80 Gewichtsteile einer 40 prozentigen Formaldehydlösung unter Umrühren zugegeben. Man rührt nun so lange, bis die schwach gelblich gefärbte Anthranilsäure in das fast weiße, in Alkalien unlösliche Kondensationsprodukt übergeführt ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines alkaliiunlöslichen Kondensationsprodukts aus Anthranilsäure und Formaldehyd, darin bestehend, daß man äquimolekulare Mengen der beiden Verbindungen in wäßriger Lösung bezw. Suspension längere Zeit aufeinander einwirken läßt.

No. 157617. (B. 35521.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen.

Vom 25. Oktober 1903.

Ausgelegt den 12. September 1904. Erteilt den 28. November 1904.

W. v. Miller und Plöchl haben gezeigt (Berichte 25, S. 2020), daß die sogenannten Schiffchen Basen bei der Behandlung mit wasserfreier oder konzentrierter Blausäure in Nitrile übergehen (vergl. auch Berichte VI, S. 748 und Berichte XI, S. 246). Die Anlagerung wurde entweder unter Abkühlung oder auch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Wegen der mit der Verwendung von konzentrierter Blausäure verbundenen Unbequemlichkeiten und Gefahren hat sich dieses Verfahren in die Technik nicht einführen können.

Es hat selbstverständlich nicht an Versuchen gefehlt, in obigem Verfahren die absolute bezw. konzentrierte Blausäure durch verdünnte wäßrige Blausäure zu ersetzen, doch haben diese Bestrebungen bisher einen praktischen Erfolg nicht gezeitigt. So ist in dem Patent 132621 angegeben, daß eine Addition von Blausäure an das Anhydroformaldehydanilin in verdünnter wäßriger Lösung nur in unbefriedigender Ausbeute stattfindet. Es ist daselbst allerdings gezeigt worden, daß man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen, d. h.

bei vorsichtigem Zusammenbringen der Komponenten und darauf folgendem mehrtägigem Schütteln des Reaktionsgemisches im Schüttelapparat, die Ausbeute etwas verbessern könne, doch nahm auch hier die Reaktion stets z. T. einen anderen Gang, und es wurden nur bis zu 50 pCt der Theorie an *o*-Cyanmethylanilin erhalten. Auch in dem Patent 145062 (S. 2, Spalte 2, letzter Absatz) ist ausdrücklich gesagt, daß einer vollkommenen Umwandlung der Schiffchen Base aus *p*-Phenylendiamin und Formaldehyd in das entsprechende Nitril selbst bei Anwendung 18prozentiger Blausäure die vollkommene Unlöslichkeit des Ausgangsmaterials hindernd im Wege stehe, und es werden daher daselbst zwei Umwege angegeben, um eine vollkommene Umsetzung zu ermöglichen.

Auch v. Miller und Plöchl (l. c. S. 2047) haben versucht, aus polymolekularem Valerylidenanilin das Nitril durch wäßrige Blausäure zu erhalten; doch versagte die Reaktion, indem ein andersartiger Körper entstand, der sich auch durch weitere Einwirkung von absoluter

Blausäure nicht in das gewünschte Nitril überführen ließ. Das Ausbleiben der Nitrilbildung wird von genannten Autoren so gedeutet, daß die verdünnte Blausäure nicht imstande ist, das Doppelmolekül des polymolekularen Valerylidenanilins zu spalten.

Für die aus aromatischen Aldehyden und Aminen erhältlichen Schiffischen Basen liegt in der Literatur, speziell in der oben zitierten Abhandlung von v. Miller und Plöchl, keine einzige Angabe vor, wonach eine wäßrige Blausäure verwendet wurde; in allen Fällen (l. c. S. 2052, 2054, 2055, 2056, 2057) kam vielmehr eine „wasserfreie“ oder „annähernd wasserfreie“ Blausäure zur Anwendung und noch dazu in einem ganz bedeutenden (8fachen) Überschuß.

Es wurde nun gefunden, daß nicht allein die aus aromatischen Amidverbindungen und aliphatischen Aldehyden in äquimolekularem Verhältnis entstehenden polymolekularen Kondensationsprodukte (auch das polymolekulare Valerylidenanilin), sondern ebenso die aus aromatischen Aminen und aromatischen Aldehyden erhältlichen Schiffischen Basen sich sämtlich glatt und leicht in die entsprechenden Nitrile verwandeln lassen, wenn man dieselben mit verdünnten wäßrigen oder wäßrig alkoholischen Blausäurelösungen in der Wärme behandelt. Für die verschiedenen Schiffischen Basen ist die für die Nitrilbildung günstigste Temperatur nicht immer die gleiche; manchmal genügt ein Erwärmen auf dem Wasserbade, während in anderen Fällen zweckmäßig eine etwas höhere Temperatur angewendet wird. Um ein Verdunsten der Blausäure zu vermeiden, empfiehlt es sich, im geschlossenen Gefäß zu arbeiten. Es ist zweckmäßig, durch Rühren für eine innige Mischung Sorge zu tragen; es genügen hierfür die üblichen Rührkessel.

Dieses Resultat, d. h. die direkte und vollständige Überführung aller genannter Schiffischen Basen in Nitrile durch verdünnte wäßrige Blausäure, war nach den oben angeführten Literaturstellen in keiner Weise vorzusehen.

Beispiel 1.

Darstellung von ω -Cyanmethylanilin.

In einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel wird eine Lösung von 70 Gewichtsteilen Cyankalium (95 prozentig) in 200 Teilen Wasser und 300 Teilen Eis allmählich mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt; in die so erhaltene wäßrige, etwa 5 prozentige Blausäurelösung werden alsdann 110 Teile Anhydroformaldehydanilin als fein zerriebenes Pulver eingetragen.

Man rührt nun zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, bis eine gleichmäßige Paste entstanden ist, und erhitzt sodann in geschlossenem Gefäß zwei Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten läßt sich das erstarrte Nitril leicht von der wäßrigen Lösung abfiltrieren.

Ähnlich läuft die Reaktion bei Äthylidenanilin.

Beispiel 2.

Darstellung von Phenylanilidoacetonitril.

90 Gewichtsteile Benzylidenanilin werden mit 200 Teilen gepulvertem Eis und 35 Teilen Cyankalium 95 prozentig in einem Kessel verrührt, und es wird zu dieser Mischung die notwendige Menge Salzsäure einlaufen gelassen, bis eben schwache Kongoreaktion auftritt. Als dann wird der Kessel verschlossen und zwei Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist fast kein Blausäuregeruch mehr wahrzunehmen, und es hat sich eine dunkle Kristallmasse gebildet, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 85° schmilzt, mithin mit dem von Tiemann (Berichte 15, 2032) und Cech (Berichte XI, 246) dargestellten Phenylanilidoacetonitril identisch ist.

Beispiel 3.

Darstellung von ω -Cyanmethyl-p-toluidin.

Die aus 107 Gewichtsteilen p-Toluidin und 79 Gewichtsteilen technischer 40 prozentiger Formaldehydlösung erhältliche Anhydrobase wird in fein zerriebenem Zustand mit 510 Gewichtsteilen einer wäßrigen 5,3 prozentigen Blausäurelösung im verschlossenen Rührkessel während zwei Stunden unter Umrühren auf 80 bis 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Nitril abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Es schmilzt bei 62°.

Beispiel 4.

Darstellung von ω -Cyanbenzyl- α -naphthylamin.

143 Gewichtsteile α -Naphthylamin werden in geschmolzenem Zustand auf dem Wasserbad mit 106 Gewichtsteilen Benzaldehyd gut verrührt. Unter Wasseraustritt bildet sich das Benzyliden- α -naphthylamin, das aus Alkohol umkristallisiert, bei 73 bis 74° schmilzt. Dieses wird fein zerrieben und im Rührkessel etwa zwei Stunden mit 675 Gewichtsteilen einer wäßrigen 4 prozentigen Blausäure auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt.

Das erhaltene Nitril schmilzt nach kurzem Waschen mit kaltem Alkohol bei 116 bis 117°.

In völlig analoger Weise wird aus dem Benzyliden- β -naphthylamin (Schmelzpunkt 112°) das betreffende Nitril vom Schmelzpunkt 115° erhalten.

Beispiel 5.

Darstellung von ω -Cyan-*o*-chlorbenzylanilin.

In einem verschließbaren Rührkessel werden 140,5 Gewichtsteile *o*-Chlorbenzaldehyd mit 93 Gewichtsteilen Anilin kurze Zeit gelinde erwärmt. Unter Wasseraustritt bildet sich die ölige Schiffsche Base. Zu dieser gibt man 300 Gewichtsteile Äthylalkohol und 250 Gewichtsteile einer 11 prozentigen wäßrigen Blausäure und erhitzt das Gemisch im verschlossenen Kessel unter Umrühren während zwei Stunden auf 80 bis 100°. Nach dem Erkalten hat sich der größte Teil des gebildeten Nitrils kristallinisch ausgeschieden, der Rest kann aus dem alkoholisch wäßrigen Filtrat durch Wasser ausgefällt werden. Das Nitril schmilzt bei 77°.

Beispiel 6.

Darstellung von ω -Cyanbenzylanthranilsäure.

Die aus 137 Gewichtsteilen trockener Anthranilsäure und 106 Gewichtsteilen Benzaldehyd erhaltene Benzylidenanthranilsäure (Schmelzpunkt 130°) wird mit 300 Gewichtsteilen Methylalkohol und 510 Gewichtsteilen

einer wäßrigen 5,3 prozentigen Blausäure im verschlossenen Gefäß bei 60 bis 75° gut durchrührt. Die Nitrilbildung ist in kurzer Zeit beendet.

Die ω -Cyanbenzylanthranilsäure schmilzt bei 175°.

In analoger Weise ist die aus äquimolekularen Mengen Acetaldehyd und Anthranilsäure in wäßriger Suspension entstehende Äthylidenanthranilsäure in das Anthranilido- α -propionitril (Schmelzpunkt 192°) überführbar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen der allgemeinen Formel



worin R einen aromatischen Rest, R¹ Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, darin bestehend, daß man die aus aromatischen Amidverbindungen und aromatischen Aldehyden in äquimolekularem Verhältnis entstehenden sogenannten Schiffschen Basen sowie die aus aromatischen Aminen und Aldehyden der Fettreihe entstehenden polymolekularen Kondensationsprodukte mit wäßrigen oder wäßrig alkoholischen Blausäurelösungen erhitzt.

Fr. P. 338818 vom 5. Dezember 1903. A. P. 778656 vom 22. Dezember 1903, O. Graul (Badische Anilin- und Sodafabrik).

No. 156760. (B. 34085.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine.

Vom 4. April 1903.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 17. Oktober 1904.

In dem Patent 132621 ist ein Verfahren zur Darstellung von ω -Cyanmethylanilin und dessen Derivaten beschrieben, welches darin besteht, daß man Anhydroformaldehydanilin oder die Anhydroformaldehydverbindungen anderer aromatischer Aminverbindungen nach ihrer Überführung in die entsprechenden Bisulfitverbindungen mit Metallcyaniden umsetzt.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß man zur Darstellung der Bisulfitderivate von Anhydroformaldehydverbindungen (ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine) an

Stelle der bisher benutzten Anhydroformaldehydverbindungen auch die aus 2 Molekülen aromatischem Amin und 1 Molekül Formaldehyd gebildeten sogenannten Diphenaminverbindungen (s. Eberhard und Welter, Ber. 27, 1804; Eibner, Annalen 302, 1898, S. 335) verwenden kann. Hierbei ist es gleichgültig, ob sich die betreffende Diphenaminverbindung von einem primären oder sekundären Amin ableitet. Die Reaktion zwischen dem Diphenamin und Bisulfit verläuft allgemein nach folgender Gleichung:



worin R irgendeinen aromatischen Rest, X ein Wasserstoffatom oder einen aliphatischen Rest bedeutet.

Die so erhältlichen Bisulfitverbindungen lassen sich gemäß dem Verfahren des Patents 132621 durch Digerieren mit wäßrigen Lösungen von Metallcyaniden oder auch freier Blausäure in die entsprechenden Nitrile überführen.

Beispiel 1.

Darstellung von ω -Sulfomethyl-p-Toluidin.

22,6 Teile Methylendi-p-toluidin (Eibner, Annalen, Bd. 302, S. 349) werden in 50 Teile einer 40 prozentigen Natriumbisulfitlösung bei etwa 80° unter Umrühren eingetragen. Nachdem Lösung eingetreten ist, verdünnt man mit etwa dem gleichen Volumen warmen Wassers und trennt sodann die in öligiger Form ausgeschiedene freie Base von der noch warmen wäßrigen Lösung, welche die Bisulfitverbindung enthält. Letztere scheidet sich beim Erkalten in glänzenden weißen Kristallblättern aus und kann durch Eintragen in die konzentrierte wäßrige Lösung von 7,2 Teilen Cyankalium in das Nitril übergeführt werden.

Beispiel 2.

Darstellung von ω -Sulfomethyl-anthranilsäure.

29 Teile der in bekannter Weise darstellbaren Methylendianthranilsäure (Heller, Annalen 324, S. 118) werden in eine auf 80 bis 90° erwärmte Lösung von 30 Teilen kristallisierten Natriumsulfits in 60 Teilen Wasser unter Umrühren eingetragen. Die Formaldehydverbindung löst sich glatt auf; aus der klaren, gelb gefärbten Lösung scheidet sich beim Erkalten die bei der Reaktion abgespaltene Anthranilsäure kristallinisch aus, während das neutrale Salz der ω -Sulfomethyl-anthranilsäure gelöst bleibt. Letztere kann durch Zugabe der äquivalenten Mengen Mineralsäure entweder als die freie ω -Sulfosäure oder noch vorteilhafter als deren in feinen gelblich-

weißen Nadeln oder Blättchen kristallisierendes saures Salz abgeschieden werden.

Beispiel 3.

Darstellung von ω -Sulfomethyläthylanilin.

121 Teile Monoäthylanilin werden mit 40 Teilen einer 38 prozentigen Formaldehydlösung kurze Zeit bei Wasserbadtemperatur innig verrührt. Die hierbei entstehende Methylenverbindung $(C_6 H_5 \cdot N \cdot C_2 H_5)_2 CH_2$ wird sodann in noch flüssigem Zustand einlaufen gelassen in 175 Teile einer auf etwa 80° erwärmten 30 prozentigen Natriumbisulfitlösung. Sofort erfolgt Abscheidung von freiem Äthylanilin, welches von der wäßrigen Lösung der Bisulfitverbindung in üblicher Weise getrennt wird. Diese kristallisiert beim Erkalten der Lösung in glänzenden weißen Blättchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Versetzt man die wäßrige Lösung der Bisulfitverbindung, wobei man gegebenenfalls die in oben beschriebener Weise erhaltene Lösung direkt verwenden kann, mit der entsprechenden Menge Kaliumcyanid und erwärmt dann kurze Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich das ω -Cyanmethyläthylanilin in sehr guter Ausbeute als farbloses, schwer erstarrendes Öl aus, das bei längerem Stehen sich allmählich gelb färbt. Das Nitril geht beim Stehen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung in das bei 114 bis 115° schmelzende Amid über, wird durch Schwefelammonium in das in glänzenden farblosen Blättchen kristallisierende Thiamid vom Schmelzpunkt 140° und durch Hydroxylamin in das bei 72° schmelzende Amidoxim umgewandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine, darin bestehend, daß man die aus 2 Molekülen einer primären oder sekundären aromatischen Amidoverbindung der Formel $Aryl NHX$, worin X ein Wasserstoffatom oder Alkyl bedeutet, und 1 Molekül Formaldehyd erhältlichen sogenannten Diphenaminverbindungen mit Bisulfit behandelt.

No. 158718. (B. 36641.) KL. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine.

Zusatz zum Patente 156760 vom 4. April 1903.

Vom 9. Januar 1904.

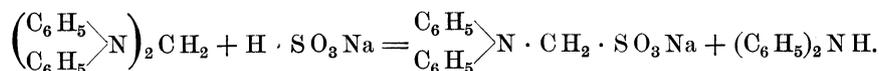
Ausgelegt den 3. November 1904. — Erteilt den 23. Januar 1905.

Im Hauptpatent 156760 ist ein Verfahren zur Darstellung von ω -Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine beschrieben, welches darin besteht, daß man die aus 2 Molekülen einer primären oder sekundären aromatischen Amidoverbindung der Formel Aryl · NH · X, worin X ein Wasserstoffatom oder Alkyl bedeutet, und 1 Molekül Formaldehyd erhältlichen so-

nannte Diphenaminverbindungen mit Bisulfit behandelt.

Es wurde nun gefunden, daß in diesem Verfahren auch Diphenylamin Anwendung finden kann.

Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:



Die so erhältliche ω -Sulfosäure ist sehr beständig und läßt sich u. a. mittelst Metallcyaniden nach dem Verfahren des Patentes 132621 in das entsprechende Nitril überführen.

Beispiel:

338 Teile Diphenylamin werden im Dampfbad geschmolzen und mit 78 Teilen einer 39prozentigen technischen Formaldehydlösung gut verrührt. Nach einiger Zeit läßt man das Reaktionsprodukt unter Umrühren eintreiben in 350 Teile einer auf 90 bis 100° erwärmten 30prozentigen Natriumbisulfitlösung.

Hierbei scheidet sich das Diphenylamin ab und kann nach dem Erstarren von der wäßrigen Lösung des Sulfosalzes getrennt werden. Das letztere kann aus wäßriger Lösung durch

Bisulfit oder Kochsalz ausgesalzen werden und kristallisiert in glänzenden, farblosen Nadelchen. Bei Zugabe von Chlorkalium zur wäßrigen Lösung scheidet sich das weit schwerer lösliche Kaliumsalz der Sulfosäure aus.

Zur Darstellung des ω -Cyanmethyldiphenylamins kann man die wäßrige Lösung des Sulfosalzes direkt mit 72 Teilen Cyankalium erwärmen, wobei sich das Nitril als dickflüssiges, allmählich erstarrendes Öl abscheidet.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des durch Patent 156760 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Amine Diphenylamin mit Formaldehyd und Bisulfit behandelt.

PATENTANMELDUNG F. 17810. KL. 12q.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der Alkali- bzw. Erdalkalisalze der ω -Cyanmethylantranilsäure.

Vom 22. Juli 1903.

Ausgelegt den 8. Mai 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Alkali- bzw. Erdalkalisalze der ω -Cyanmethylantranilsäure durch Einwirkung von cyanwasserstoffsauren Alkalien bzw. Erdalkalien, Anthranilsäure und Formaldehyd oder anthranilsaurem Alkali bzw. Erdalkali, Blausäure und Formal-

dehyd in Lösung in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig aufeinander, dadurch gekennzeichnet, daß überschüssiges Alkali oder Alkalicarbonat bzw. Erdalkali vermieden oder vor Einleitung der Reaktion durch Mineralsäuren abgestumpft wird.

PATENTANMELDUNG K. 25501. KL. 12 q. DR. E. KNOEVENAGEL IN HEIDELBERG.

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen.

Vom 13. Juni 1903.

Zurückgezogen Juli 1905.

Ausgelegt den 9. März 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische Amine und sekundäre aromatische Amine

mit Aldehydbisulfiten und darauf mit Cyanmetallen umgesetzt werden,

Vergl. E. Knoevenagel Ber. **37**, 4059; **38**, 213; H. Bucherer B. **37**, 4510.

No. 169186. (D. 13784.) KL. 12 o. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDE-ANSTALT VORM. RÖSSLER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden.

Vom 9. Juli 1903.

Zurückgezogen Juni 1905.

Ausgelegt den 8. Juni 1905. — Erteilt den 5. Februar 1906.

Die Säurenitrile und Säureamide lassen sich zum großen Teil durch Alkalien, besonders Ätzkali und Ätznatron, zu den Alkalisalzen der entsprechenden Säuren verseifen. Die zu dieser Operation nötigen Ätzalkalien werden zum größten Teil aus den kohlen-sauren Alkalien und Ätzkalk dargestellt. Zum Zwecke der Kaustifizierung muß das Alkalicarbonat in sehr verdünnter Lösung mit dem Ätzkalk erhitzt werden, damit die Verluste an Alkalicarbonat nicht zu groß werden (vergl. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, II. Aufl., Bd. 2, S. 642, Abs. 1 von unten und S. 646). Da der Verseifungsprozeß im allgemeinen mit Vorteil in konzentrierter Lösung vorgenommen werden muß, so müssen die durch den Kaustifizierungsprozeß gewonnenen verdünnten Alkalilaugen erst durch Eindampfen konzentriert werden.

Der Zweck des vorliegenden Verfahrens ist es nun, die teuren kaustischen Alkalien durch Ätzkalk in Verbindung mit solchen Salzen der Alkalien, deren Säuren mit Kalk in neutraler oder alkalischer Lösung sehr schwer lösliche oder unlösliche Salze zu bilden vermögen, zu ersetzen. Kalk für sich zur Verseifung von Nitrilen zu verwenden, ist wenig empfehlenswert (vergl. Patentschrift 109122, Kl. 12) und man gelangt so auch nur zu den Calciumsalzen, die erst in einer zweiten Operation auf Alkalisalze verarbeitet werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß eine Verseifung obengenannter organischer Körper sich leicht bewerkstelligen läßt, wenn man sie unter den für den betreffenden organischen Körper jeweils günstigsten Bedingungen der Einwirkung von Ätzkalk nebst einem Alkalisalz mit oben angegebenen Eigenschaften aussetzt. Unter Ab-

scheidung des entsprechenden Kalksalzes bilden sich die Alkalisalze der organischen Säuren, deren Lösung durch Filtration von den unlöslichen Kalksalzen getrennt wird.

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber einer vorherigen Kaustifizierung liegen darin, daß man nur ein einmaliges Erhitzen von Ätzkalk, Alkalisalz und dem betreffenden organischen Körper in wäßriger Lösung nötig hat, daß man beliebig konzentrierte Lösungen verwenden kann, daß ferner keinerlei Verluste an Alkalicarbonaten eintreten, da bei fortschreitender Verseifung das gebildete kaustische Alkali an eine Säure gebunden wird und so die Möglichkeit zur Umkehrung der Reaktion (vergl. a. a. O., S. 645, letzt. Abs.) genommen ist und daß schließlich die Verseifung viel rascher verläuft als die Kaustifizierung. Bemerkenswert ist auch, daß durch die ausfallenden Kalksalze Verunreinigungen mit niedergerissen werden, die sich sonst schwer beseitigen lassen, so daß die nach diesem Verfahren erhältlichen Salzlösungen meist reiner sind als die auf die bisherige Weise erhaltenen. Wirtschaftlich nicht unwichtig ist es auch, daß man so von den Alkalifabriken unabhängig wird und daher weder den Kaustifizierungsprozeß noch auch die Fracht zu tragen hat.

Zur Erläuterung des vorstehend beschriebenen Verfahrens mögen etwa folgende Beispiele dienen:

Beispiel 1.

66 Teile Phenylaminacetoneitril werden mit etwa 300 bis 400 Teilen Wasser versetzt, 35 Teile Pottasche und 15 Teile gelöster Kalk hinzugegeben und gekocht. Unter Ammoniak-

entwicklung und Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat geht die Verseifung glatt in kurzer Zeit vonstatten. Von dem gebildeten kohlen-sauren Kalk nutsch man ab und wäscht mit wenig heißem Wasser aus. Das im Filtrat enthaltene anilinoessigsäure Kalium gewinnt man durch Eindampfen zur Trockne im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck.

Ersetzt man in obigem Beispiel die Pottasche durch die äquivalente Menge Soda (calcinierte oder kristallisierte), so gelangt man zu dem anilinoessigsäuren Natron, ohne daß sich sonst irgend etwas in dem Verlauf der Reaktion ändert.

Beispiel 2.

55 Teile calcinierte Soda werden in heißem Wasser aufgelöst, 60 Teile Acetamid hinzugefügt und 33 Teile Ätzkalk (CaO) in Form von Kalkbrei zugegeben. Wird zum Sieden erhitzt, so findet heftige Entwicklung von Ammoniak statt. Von dem unlöslichen Calciumcarbonat wird abfiltriert und das Filtrat zur

Kristallisation eingedampft. Hierbei kann die Soda natürlich auch durch Pottasche ersetzt werden.

Unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen kann man z. B. Benzonitril, Benzamid, Acetonitril usw. in äquivalenten Mengen an Stelle des Acetamids einsetzen.

Desgleichen lassen sich die Carbonate der Alkalien z. B. durch die Oxalate ersetzen, ohne daß an der allgemeinen Versuchsanordnung etwas zu ändern ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkalisalzen organischer Säuren aus den entsprechenden Säurenitrilen und Säureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe in Gegenwart von Wasser der gleichzeitigen Einwirkung von Calciumhydroxyd und einem solchen Alkalisalz aussetzt, dessen Säure befähigt ist, mit Kalk ein in neutraler oder alkalischer Lösung schwer lösliches Salz zu bilden.

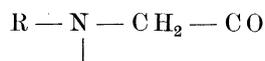
No. 163039. (F. 15346.) Kl. 12 p. FARBERWERKE vORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 27. August 1901.

Ausgelegt den 9. Juni 1904. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Bei der Einwirkung von Alkalien und Erdalkalien auf Phenylglycin, seine Homologen, sowie gewisse Abkömmlinge dieser Körper, im allgemeinen auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ = Phenyl, Toly, Xylyl usw.) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, entstehen bekanntlich Indigoleukokörper. Indessen sind die Ausbeuten an Indigoleukokörper bzw. Indigo nur bei Anwendung der o-Carbonsäuren der Phenylglycine derart befriedigend, daß das genannte Verfahren hier eine technische Verwertung gefunden hat; dagegen liefern die übrigen Verbindungen der oben gekennzeichneten Gruppe derart geringe Ausbeuten, daß ihre Anwendung zur Herstellung von Indigofarbstoffen nie in Betracht kommen konnte. Auch dadurch, daß in diesem Verfahren an Stelle von Ätzalkali ein Gemenge von Ätzalkali und Ätzkalk angewendet wird (vergl.

die Patentschrift 63310 der Kl. 22), wird eine bemerkbare Verbesserung der Ausbeute nicht erzielt.

Es wurde nun gefunden, daß die letztgenannten Verbindungen befriedigende Ausbeuten an Indigoleukokörpern bzw. an Indigofarbstoffen geben, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalimetallen aussetzt. Hierbei können die erwähnten Metalle auch in Form von Schwermetallegierungen oder als Amalgame zur Anwendung kommen.

Als organische Verbindungen, welche der oben aufgestellten Bedingung genügen, wurden erkannt:

1. das Phenylglycin und seine Homologen sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper;

2. das sogenannte Phenylglycinphenylglycin (Beilstein III, Bd. 3, S. 430) und seine Homologen sowie Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen;

3. das α -Phenylhydantoin (Beilstein III, Bd. 2, S. 383) und das Diphenylhydantoin

(Beilstein III, Bd. 2, S. 402) sowie Homologe dieser Körper.

Das vorliegende Verfahren schließt die o-Carbonsäuren der Phenylglycine ausdrücklich aus und hat somit mit der britischen Patentschrift 23123/1899 nichts gemein.

Da die Einwirkung der Alkali- und Erdalkalimetalle auf die in Frage stehenden organischen Verbindungen in der Mehrzahl der Fälle äußerst heftig ist, so ist es vorteilhaft, den Schmelzen passende Substanzen beizufügen, welche zugleich als Fluß- und Verdünnungsmittel wirken. Als derartige Substanzen wurden erkannt die Ätzalkalien und die Alkalicyanide, ganz besonders das molekulare Gemenge von Ätzalkali und Ätznatron, welches sich durch seinen niederen Schmelzpunkt auszeichnet.

Nachfolgendes Beispiel möge ein ungefähres Bild der praktischen Ausführung des neuen Verfahrens geben:

In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 1000 kg Ätzalkali und 650 kg Ätznatron zum Schmelzen gebracht und der schmelzenden Masse 150 kg Natrium hinzugefügt. Zweckmäßig bedient man sich einer Bleinatriumlegierung mit etwa 10 bis 20 pCt Natrium.

Nunmehr werden, vorteilhaft bei Luftabschluß, bei einer Temperatur von etwa 220 bis 230° 500 kg Phenylglycinkali langsam eingetragen und hierauf so lange weiter erhitzt, bis eine Probe der Schmelze beim Auflösen in Wasser keine merkbare Wasserstoffentwicklung mehr zeigt. Nunmehr wird die so gewonnene Leukoschmelze in der allgemein üblichen Weise auf Indigo verarbeitet.

Während man beim Verschmelzen von Phenylglycin mit Ätzalkalien allein, nach Heumann, bekanntlich im günstigsten Falle

8 bis 10 pCt vom Gewicht des angewendeten Phenylglycins an Indigo erhält, werden hier Ausbeuten von 40 bis 50 pCt und mehr erzielt.

In vorstehendem Beispiele kann man ersetzen:

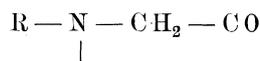
a) das Phenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen;

b) das Natrium durch die äquivalenten Mengen anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle.

Die Schmelzföhrung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so wie oben angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ Phenyl oder dessen Homologe bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die orthocarboxylierten Derivate derselben, mit Alkali- oder Erdalkalimetallen oder deren Legierungen oder Amalgamen, mit oder ohne Anwendung von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf höhere Temperaturen erhitzt.

A. P. 714000 vom 26. Februar 1902. O. Liebknecht und B. Homolka (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a/M.). E. P. 26061 vom 20. Dezember 1901. Fr. P. 317121 vom 21. Dezember 1901.

No. 166974. (F. 17911.) Kl. 12 p. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

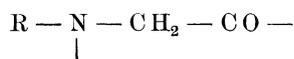
Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Zusatz zum Patente 163039 vom 27. August 1901.

Vom 20. August 1903.

Ausgelegt den 20. Juni 1904. — Erteilt den 20. November 1905.

In dem Patent 163039 wurde gezeigt, daß diejenigen organischen Verbindungen der aromatischen Reihe, welche die Gruppe



(worin „R“ bedeutet: Phenyl, Toly, Xyly usw.) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, in die entsprechenden Indoxyle übergehen, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Alkali- und Erdalkalimetallen aussetzt. Weitere Versuche haben nun

gelehrt, daß auch die Wasserstoffverbindungen (Hydrite) der Alkali- und Erdalkalimetalle imstande sind, die oben gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in glatter Weise in die entsprechenden Indoxyle umzuwandeln.

Von den Alkali- und Erdalkalimetallen haben Metallhydrite den großen Vorzug, daß sie sich in der alkalischen Schmelze auflösen, wodurch ein gleichmäßiger und glatter Verlauf der Reaktion bedingt wird.

In der Praxis wird man sich mit Vorteil des billigen Natriumhydrites bedienen, welches man (nach Moissan, C. R. 134, Seite 18 und 71) leicht erhält, wenn man Wasserstoffgas in eine Suspension von Natrium in geschmolzenen Ätzalkalien einleitet.

Man bereitet ein inniges Gemenge von: 35 Teilen Ätznatron, 45 Teilen Ätzkali, 10 Teilen Natriumwasserstoff und 20 Teilen Phenylglycin-Kaliumsalz.

Dieses Gemenge wird verschmolzen und auf Indoxyl bzw. auf Indigo verarbeitet, genau wie in dem Hauptpatent ausführlich beschrieben ist. An dem Verfahren ändert sich nichts, wenn man im obigem Beispiele an Stelle des Natriumhydrites die Wasserstoffverbindungen anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle benutzt oder an Stelle des Phenylglycins eine der übrigen in dem Hauptpatent näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen zur Anwendung bringt.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren gemäß Patent 163039 dahin abgeändert, daß man an Stelle der dort verwendeten Alkali- oder Erdalkalimetalle die Wasserstoffverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle zur Anwendung bringt.

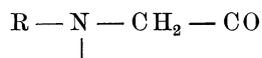
No. 166213. (F. 19881.) Kl. 12 p. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 27. August 1901.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Bei der Einwirkung von Alkalien und Erdalkalien auf Phenylglycin, seine Homologen, sowie gewisse Abkömmlinge dieser Körper, im allgemeinen auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ Phenyl, Tolylyl, Xylyl usw. bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, entstehen bekanntlich Indigoleukokörper. Indessen sind die Ausbeuten an Indigoleukokörper bzw. Indigo nur bei Anwendung der o-Carbonsäuren der Phenylglycine derart befriedigend, daß das genannte Verfahren eine technische Verwertung gefunden hat; dagegen liefern die übrigen Verbindungen der oben gekennzeichneten Gruppe so geringe Ausbeuten, daß ihre Anwendung zur Herstellung von Indigofarbstoffen nie in Betracht kommen konnte. Auch dadurch, daß in diesem Verfahren an Stelle von Ätzkali ein Gemenge von Ätzkali und Ätzkalk angewendet wird (vergl. Patentschrift 63310, Kl. 22), wird eine bemerkbare Verbesserung der Ausbeute nicht erzielt.

Es wurde nun gefunden, daß die letztgenannten Verbindungen befriedigende Ausbeuten an Indigoleukokörpern bzw. an Indigofarbstoffen geben, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Erdalkalinitriden aussetzt.

Als organische Verbindungen, welche der oben aufgestellten Bedingung genügen, wurden erkannt:

1. das Phenylglycin und seine Homologen, sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper;

2. das sogenannte Phenylglycinphenylglycin (Beilstein III, Bd. 2, S. 430) und seine Homologen, sowie Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen;

3. das α -Phenylhydantoin (Beilstein III, Bd. 2, S. 383) und das Diphenylhydantoin (Beilstein III, Bd. 2, S. 402) sowie Homologen derselben.

Da die Erdalkalinitride bekanntlich schwer schmelzbar oder nahezu unschmelzbar sind, so empfiehlt es sich, den Schmelzen passende Substanzen beizufügen, welche zugleich als Fluß- und Verdünnungsmittel wirken. Als derartige Substanzen wurden erkannt die Ätzalkalien

und die Alkalicyanide, ganz besonders das molekulare Gemenge von Ätzkali und Ätznatron, welches sich durch seinen niederen Schmelzpunkt auszeichnet.

Beispiel:

In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 280 Teilen Phenylglycinkali, 500 Teilen eines annähernd molekularen Gemenges von Ätzkali und Ätznatron und 100 Teilen Magnesiumnitrid bei 220 bis 270° so lange erhitzt, bis das Reaktionsprodukt tief orange bis braun erscheint. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd abfiltriert und nunmehr die klare Leukolösung in bekannter Weise auf Indigo verarbeitet.

In vorstehendem Beispiele kann man ersetzen:

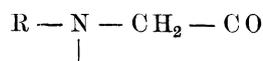
a) das Phenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen;

b) das Magnesiumnitrid durch die äquivalenten Mengen anderer Erdalkalinitride.

Die Schmelzföhrung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so, wie oben angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Erdalkalinitride, zweckmäßig bei Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die orthocarboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur einwirken läßt.

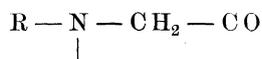
No. 166214. (F. 19882.) Kl. 12 p. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 27. August 1901.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Bei der Einwirkung von Alkalien und Erdalkalien auf Phenylglycin, seine Homologen, sowie gewisse Abkömmlinge dieser Körper, im allgemeinen auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ Phenyl, TolyI, Xylyl usw. bedeutet), ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, entstehen bekanntlich Indigoleukokörper. Indessen sind die Ausbeuten an Indigoleukokörpern bzw. Indigo nur bei Anwendung der o-Carbonsäuren der Phenylglycine derart befriedigend, daß das genannte Verfahren hier eine technische Verwertung gefunden hat; dagegen liefern die übrigen Verbindungen der oben gekennzeichneten Gruppe so geringe Ausbeuten, daß ihre Anwendung zur Herstellung von Indigofarbstoffen nie in Betracht kommen konnte. Auch dadurch, daß in diesem Verfahren an Stelle von Ätzkali ein Gemenge von Ätzalkali und Ätzkalk angewendet wird (vergl.

Patentschrift 63310, Kl. 22), wird eine bemerkbare Verbesserung der Ausbeute nicht erzielt.

Es wurde nun gefunden, daß die letztgenannten Verbindungen befriedigende Ausbeuten an Indigoleukokörpern bzw. an Indigofarbstoffen geben, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Metallcarbiden aussetzt.

Als organische Verbindungen, welche der oben aufgestellten Bedingungen genügen, wurden erkannt:

1. das Phenylglycin und seine Homologen, sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper;

2. das sogenannte Phenylglycinphenylglycin (Beilstein III, Bd. 2, S. 430) und seine Homologen, sowie Salze, Ester und Amide dieser Verbindungen;

3. das α -Phenylhydantoin (Beilstein III, Bd. 2, S. 383) und das Diphenylhydantoin (Beilstein III, Bd. 2, S. 402), sowie Homologen derselben.

Da die Carbide bekanntlich sehr schwer schmelzbar oder nahezu unschmelzbar sind, so empfiehlt es sich, den Schmelzen passende Substanzen beizufügen, welche zugleich als Fluß- und Verdünnungsmittel wirken. Als derartige Substanzen wurden erkannt die Ätzalkalien und die Alkalicyanide, ganz besonders das molekulare Gemenge von Ätzkali und Ätznatron, welches sich durch seinen niederen Schmelzpunkt auszeichnet.

Beispiel:

In einem passenden, mit Rührwerk versehenen Gefäße wird ein Gemenge von 65 Teilen Ätzkali, 45 Teilen Ätznatron, 15 Teilen Calciumcarbid und 15 Teilen Phenylglycinyphenylglycinkalisalz so lange auf 200 bis 270° erhitzt, bis eine Probe des Reaktionsproduktes, in Wasser gelöst, an der Luft reichliche Ausscheidung an Indigo zeigt.

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt und die filtrierte Leukolösung in bekannter Weise auf Indigo verarbeitet.

In vorstehendem Beispiel kann man ersetzen:

a) das Phenylglycinyphenylglycin durch seine Homologen oder durch die eingangs näher

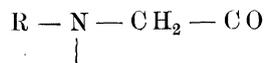
gekennzeichneten aromatischen Verbindungen in äquivalenten Mengen;

b) das Calciumcarbid durch die äquivalenten Mengen anderer Alkali- oder Erdalkalicarbide oder Gemenge dieser Substanzen.

Die Schmelzföhrung und Aufarbeitung der Leukoschmelze erfolgt in allen Fällen so wie oben angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallcarbide, zweckmäßig in Gegenwart von Fluß- oder Verdünnungsmitteln, auf solche aromatische Verbindungen, welche die Gruppe



(worin „R“ bedeutet Phenyl oder dessen Homologen) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die in Orthostellung carboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen, bei höherer Temperatur einwirken läßt.

No. 180394. (D. 15010.) Kl. 12p. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDE-ANSTALT FORM. ROESSLER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen.

Vom 14. August 1904.

Ausgelegt den 24. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Das vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von Indoxylderivaten und schließt sich eng an die aus den Patentschriften 137955 und 141749, Kl. 12p, bekannten Verfahren an, bei welchen aromatische Glycine in Gegenwart von Ätzalkalien durch Alkalamid kondensiert werden. Es beruht auf der Beobachtung, daß es möglich und von wesentlichem Vorteil ist, das bei der Reaktion zwischen Alkalamid und den Glycinen und deren Derivaten und ähnlichen Körpern, von denen es bekannt ist, daß sie mit Alkalamid Indoxylderivate bilden, freiwerdende Ammoniak an der weiteren Reaktion teilnehmen zu lassen, in der Weise, daß das jeweils entbundene Ammoniak während der Reaktion zur Bildung weiterer Amidmengen benutzt wird und so mit einem möglichst geringen Aufwande an Ammoniak die Kondensations

beträchtlicher Mengen der erwähnten Verbindungen bewirkt werden. Zu diesem Zwecke kann man derart verfahren, daß man eine geringe, für die ganze Masse der Kondensation nicht hinreichende Menge Alkalamid vorschlägt, für das fehlende Alkalamid aber eine entsprechende Menge Alkalimetall zusetzt. Das vorhandene Amid leitet alsdann die Kondensation ein, das dabei freiwerdende Ammoniak verbindet sich mit einer entsprechenden Menge des vorhandenen Alkalimetalls zu weiterem Amid, dessen Kondensationsarbeit wiederum Ammoniak freiläßt usw., bis im Verlaufe der Kondensation die ganze vorhandene Menge Alkalimetall intermediär in Amid übergeführt und aufgebraucht ist.

Es ist aber nicht durchaus notwendig, daß im Sinne des vorliegenden Verfahrens fertiges

Amid überhaupt vorgeschlagen wird, man kann auch in der Weise verfahren, daß man gleichzeitig mit der zu kondensierenden Verbindung einen Körper zusetzt, aus welchem in Gegenwart der in der Masse enthaltenen Ätzalkalien Ammoniak abgespalten wird. Ein solcher Körper ist z. B. der Harnstoff, bei welchem die Ammoniakabgabe sich glatt und ohne störende Nebenerscheinungen vollzieht. Vorher hat man so viel Alkalimetall zugesetzt, als für die Bildung der hinreichenden Menge Amid notwendig ist. Das freiwerdende Ammoniak verbindet sich dann (gegebenenfalls wiederholt) mit dem vorhandenen Alkalimetall zu Amid. Noch vorteilhafter verfährt man aber in der Weise, daß man anstatt einen ammoniakabgebenden Körper zuzuschlagen, nur Alkalimetall zuschlägt und alsdann Ammoniak von außen einführt. Dieses verbindet sich alsdann mit dem Alkalimetall wiederum zu dem für die Reaktion nötigen Amid. Wie ersichtlich, stellt sich dieses letztere Verfahren als eine direkte Kombination des bekannten Verfahrens zur Darstellung von Amid und des ebenfalls bekannten Verfahrens zur Herstellung von Indoxylderivaten mit Hilfe von Amid dar. Die Darstellung von Alkaliamid und Indoxylderivaten verläuft parallel und erfolgt somit in einer einzigen Operation, wobei bedeutend an Ammoniak, an Apparatur und Zeit gespart wird.

Zu bemerken ist, daß aus wirtschaftlichen Gründen die Operation stets in Gegenwart von Ätzalkalien besonders in leicht schmelzbarem Ätznatronätzkaligemisch erfolgt. Außerordentlich glatt verläuft die Reaktion nach folgendem Beispiel:

In einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Schmelzkessel schmilzt man 1000 g Ätzkaliätzkaligemisch, trägt 110 g Natrium ein, nachdem man vorher durch Einleiten von Ammoniak die Luft verdrängt hat; man gibt nun unter fortwährendem langsamen Einleiten von Ammoniak 425 g Phenylglycinkali in kleinen Portionen hinzu. Nachdem alles Phenylglycinkali eingetragen ist, was etwa $\frac{3}{4}$ Stunden erfordert, erhitzt man noch kurze Zeit unter weiterem Einleiten von Ammoniak, um so die Reaktion zu Ende zu führen. Die Temperatur wird vorteilhaft bei 200° gehalten. Die Einleitung des Ammoniaks erfolgt zweckmäßig durch ein Rohr, welches von oben so weit in die Schmelze hineingeht, als das Rührwerk gestattet. Die Geschwindigkeit des Ammoniakzuflusses wird so geregelt, daß während der Schmelzdauer etwa 20 l Ammoniak zugeführt werden. Diese an sich sehr geringe Ammoniakmenge läßt sich voraussichtlich noch wesentlich beschränken. Außerdem wird vermieden, daß die gebildeten Indoxylderivate längere Zeit mit überschüssigem Alkaliamid in Berührung

bleiben, was nach diesseitiger Erfahrung nicht günstig ist.

Man erhält auf diese Weise vorläufig bis zu 220 g Indigo. Die Vorzüge dieser Darstellung gegenüber der bekannten mit fertig gebildetem Natriumamid sind kurz die folgenden: Um die zur Verwendung gelangten 110 g Natrium in Natriumamid überzuführen, würden etwa 120 l Ammoniak nötig sein, während jetzt nur 20 l Ammoniak gebraucht werden. Ferner wird die Herstellung der Indoxylderivate in einer Operation ausgeführt, während bisher immer zwei Operationen nötig waren, die Herstellung von Amid und dann die eigentliche Indoxylschmelze. Die Schwierigkeiten der Ammoniakregenerierung sind natürlich bei den neuen Verfahren auch geringer wie nach dem älteren, und die gesamte angewandte Menge Ammoniak ist noch nicht einmal so groß, wie die unvermeidlichen Verluste an Ammoniak bei dem älteren Verfahren betragen. Die Ausbeute nach dem vorliegenden Verfahren scheint noch größer zu sein wie die nach dem bisherigen. Arbeitet man nämlich unter Verwendung derselben Menge Ätznatronätzkali und Phenylglycinkali unter Hinzugabe von 190 g Natriumamid in der Weise wie im Beispiel angegeben, so erhält man etwa 168 g Indigo.

Es ist von anderer Seite vorgeschlagen worden, in der Weise vorzugehen, daß man einfach Ammoniak in die Heumannsche Schmelze einleitet, gegebenenfalls unter Zugabe eines Erdalkalimetalls. Dieses Verfahren läßt sich aber mit dem vorliegenden in keiner Weise vergleichen. Während das Ammoniak nach dem vorliegenden Verfahren an der Reaktion einen unmittelbaren Anteil nimmt, indem intermediär Amid gebildet wird, ist jede direkte Anteilnahme von Ammoniak an der Reaktion gemäß dem erwähnten Vorschlage undenkbar, da Ammoniak bei den in Frage kommenden Temperaturen und Bedingungen weder mit Ätzalkali noch Ätzkalk noch auch mit den Erdalkalimetallen irgendwie reagiert. Es wurde folgender Versuch gemacht, der die Reaktionsunfähigkeit des Ammoniaks z. B. mit Calcium und Ätzkali beweist. In derselben Apparatur, in der der oben angegebene Versuch gemacht wurde, wurden 600 g entwässertes Ätznatronätzkaligemisch geschmolzen. Bei 215° wurden unter Einleiten von Ammoniak 75 g Calcium in Form feiner Drehspäne eingetragen und nun unter Rühren und weiterem Einleiten von Ammoniak 200 g Phenylglycinkali allmählich eingetragen. In von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe heraufgezogenen Proben konnte das völlige Fehlen einer Indigoreaktion nachgewiesen werden. Die Temperatur wurde dann bis auf 230° gesteigert. Erst nach 1½ stündigem Erhitzen konnten gerade nur Spuren von Indigo

nachgewiesen werden, wie man sie auch erhält, wenn man Phenylglycinkali mit Ätzkali-ätznatrongemisch auf die angegebene Temperatur ohne Zusatz von Calcium und ohne Einleiten von Ammoniak erhält. Die Wirkung des Ammoniaks ist eben in diesem Falle nur eine luftverdrängende.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl-derivaten aus aromatischen Glycinen unter An-

wendung von Alkalamid als Kondensationsmittel oder aus anderen, bekanntermaßen unter dem Einflusse dieses Kondensationsmittels Indoxyl-derivate liefernden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalamid während der Indoxylschmelze im Innern der Reaktionsmischung ganz oder teilweise herstellt.

Fr. P. 356569 vom 31. Juli 1905. E. P. 16012 vom 4. August 1905 (Konvent. 13. August 1904).

No. 168292. (B. 36914.) Kl. 12 p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

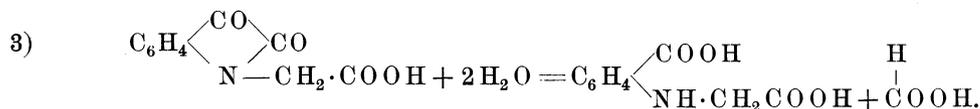
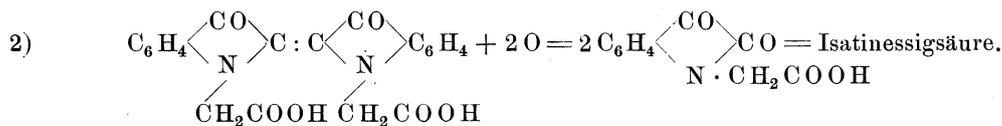
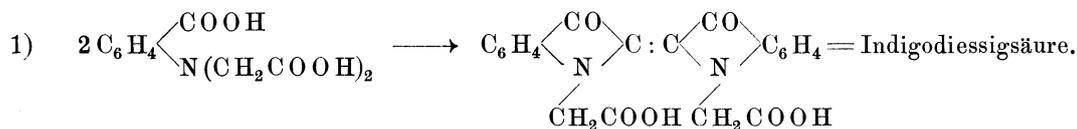
Verfahren zur Darstellung von Indoxyl.

Vom 14. April 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß sich die Anthranilodiessigsäure in technisch vorteilhafter Weise in Indoxyl und sonach auch in Indigo überführen läßt, wenn man sie zunächst nach dem Verfahren des Patentes 128955 der Kl. 22 e in Indigodiessigsäure umwandelt und diese dann entweder in wäßrig alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff oxydiert oder mit anderen oxydierenden Agentien, wie Bleisuperoxyd, Kalium-

permanganat, Chlorlauge usw., behandelt. Es bildet sich hierbei zunächst die Isatinessigsäure, welche leicht schon beim Eindampfen ihrer alkalischen Lösungen unter Abspaltung der CO-Gruppe und Bildung von Ameisensäure in die Phenylglycin-o-carbonsäure übergeht. Letztere läßt sich dann in bekannter Weise in Indoxyl überführen. Die Reaktion vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Anstatt entsprechend der Gleichung 3 die Isatinverbindung zunächst in die Phenylglycin-o-carbonsäure und letztere in Indoxyl überzuführen, kann man auch die neutralen Salze der Isatinessigsäure unmittelbar mit Ätzalkalien eventuell unter Zusatz von Oxyden der Erdalkalimetalle behandeln.

Beispiel 1.

5 kg Anthranilodiessigsäure werden mit 25 kg Natronlauge von 40° Bé. ungefähr 12

Stunden unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsgemisch alsdann mit so viel heißem Wasser verdünnt, daß eine Lösung von 6 bis 8° Bé. entsteht. In diese wird unter Erwärmen so lange Luft eingeleitet, bis die zunächst entstehende grüne Farbe der Indigodiessigsäure in die gelbrote der Isatinverbindung übergegangen ist. Nach beendeter Oxydation färbt sich eine Probe der Lösung beim Ansäuern nicht mehr grünlich.

Die fertig oxydierte Lösung isatinessigsaurer Natrons wird zur Umwandlung des

letzteren in das phenylglycin-o-carbonsaure Salz auf 40 bis 42° Bé. eingedampft und das auskristallisierte neutrale Salz der Phenylglycin-o-carbonsäure nach dem Erkalten abgesaugt und gepreßt.

Der erhaltene alkalihaltige Preßkuchen kann unmittelbar, z. B. durch Verschmelzen im Vakuum, auf Indoxyl bezw. Indigo verarbeitet werden.

Beispiel 2.

15 kg der nach Beispiel 3 des Patents 128955 erhältlichen Schmelze werden in etwa 200 l heißem Wasser gelöst und die gelbgrüne Lösung wie im vorhergehenden Beispiel durch Einblasen von Luft oxydiert.

Aus der gelbroten Lösung fällt beim Ansäuern mit Mineralsäuren die Isatinessigsäure in zarten gelben Kristallnadeln aus, die zwischen 198 und 199° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser oder Äther. Mit Phenylhydrazin bildet sie ein bei 242° schmelzendes Phenylhydrazon.

In einem Rührkessel werden bei etwa 200° in 200 Gewichtsteile einer molekularen Mischung von Ätzkali und Ätznatron 100 Gewichtsteile von isatinessigsaurem Kalium langsam eingetragen. Wenn das Eintragen be-

endet ist, wird unter Umrühren bei Luftabschluß noch eine Stunde auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Schmelze in üblicher Weise auf Indigo verarbeitet.

Beispiel 3.

10 kg neutrales isatinessigsaures Natrium werden mit 17,5 kg Ätznatron und 7,5 kg gebranntem Kalk in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen und dies sodann zweckmäßig in dünner Schicht unter Luftabschluß 2 Stunden auf 260° erhitzt.

Die weitere Verarbeitung der Schmelze erfolgt in bekannter Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, darin bestehend, daß man die durch Oxydation von Indigodiessigsäure (vergl. Patent 128955) mittelst Luft oder anderer oxydierender Agentien erhältliche Isatinessigsäure entweder direkt mit Ätzalkalien, eventuell unter Zusatz von Erdalkalioxyden, oder nach ihrer Überführung durch Eindampfen ihrer alkalischen Lösungen in Phenylglycin-o-carbonsäure mit den für die Umwandlung der letzteren in Indoxyl bekannten Mitteln behandelt.

No. 171172. (B. 36207.) KL. 12p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben.

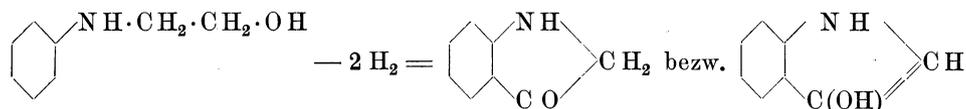
Vom 23. Januar 1904.

Ausgelegt den 15. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Oxäthylanilin, seine Homologen sowie seine Carbonsäuren und ebenso die am Stickstoff alkylierten und oxyalkylierten Abkömmlinge dieser Körper durch Schmelzen mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien und Alkalioxyden, Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenden anorganischen Stoffen, wie Alkaliamiden, Alkalimetallen usw. mit technisch befriedigender Ausbeute in Indoxyl bezw. dessen Derivate übergeführt werden können.

An Stelle der Oxäthylbasen können auch ihre Alkalisalze verwendet werden. Diese werden erhalten, wenn man z. B. Natriummetall in die auf 170 bis 180° erhitzte Base einträgt oder wenn man ein Gemenge der Base, z. B. Oxäthylanilin, mit Natron- oder Kalilauge im Vakuum schließlich bei 150 bis 200° so lange erhitzt, als noch Wasser überdestilliert.

Der Vorgang des vorliegenden Verfahrens entspricht im einfachsten Fall der Gleichung:



und besteht sonach, empirisch genommen, in einer Oxydation des Ausgangsmaterials unter dem Einfluß des heißen Alkalis. Die am Stick-

stoff alkylierten oder oxyalkylierten Derivate des Oxäthylanilins bezw. seiner Homologen verlieren hierbei gleichzeitig die Alkyl- bezw. eine Oxal-

kylgruppe und gehen ebenfalls in das entsprechende Indoxyl über.

Die Indoxyle können in der üblichen Weise in Indigofarbstoffe verwandelt werden.

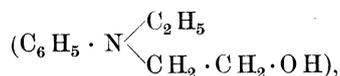
In dem Patent 105569 der Kl. 22 ist ein Verfahren zur Darstellung von Indigo aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen der Fettreihe beschrieben; hierbei konnte (ebenso wie bei dem Verfahren des Patentes 111067 der Kl. 12) eine intermediäre Bildung von Oxäthylanthranilsäure oder von ähnlichen Verbindungen nicht nachgewiesen werden. Außerdem liefert das vorliegende Verfahren wesentlich höhere Ausbeuten an Indoxyl bezw. Indigo als das Verfahren des Patentes 105569.

Beispiel 1.

137 Teile Oxäthylanilin, 500 Teile Ätzkali werden im Autoklaven bei 280 bis 290° eine Stunde verschmolzen; die erhaltene braungelbe Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Luft zu Indigo oxydiert.

Beispiel 2.

165 Teile Äthyloxäthylanilin



500 Teile Ätzkali werden bei 280 bis 290° eine Stunde im Autoklaven verschmolzen. Die Schmelze kann in bekannter Weise aufgearbeitet werden.

Beispiel 3.

165 Teile Äthyloxäthylanilin, 340 Teile gebrannter Kalk, 340 Teile Ätzkali werden 1 bis 1½ Stunden bei 260 bis 280° in einem offenen Gefäß mit geeigneter Rückflußvorrichtung verschmolzen.

Beispiel 4.

187 Teile Natriumsalz des Äthyloxäthylanilins, 340 Teile Kalk, 170 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 270 bis 275° verschmolzen.

Beispiel 5.

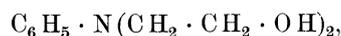
137 Teile Oxäthylanilin, 700 Teile wasserfreies Ätzkali, 70 Teile Natriumamid werden bei 250 bis 270° verschmolzen.

Beispiel 6.

165 Teile Äthyloxäthylanilin, 65 Teile Natriumoxyd, 700 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 250 bis 270° verschmolzen.

Beispiel 7.

181 Teile Dioxäthylanilin



360 Teile Ätzkali, 360 Teile Kalk werden bei 270° verschmolzen.

Beispiel 8.

219 Teile Kalisalz der Oxäthylanilin-o-carbonsäure, 600 Teile wasserfreies Ätzkali werden bei 250° verschmolzen.

Beispiel 9.

159 Teile Natriumsalz des Oxäthylanilins, 159 Teile Ätzkalk, 320 Teile wasserfreies Ätzkali, 23 Teile Natrium werden in einer Kugelmühle zusammen gemahlen und bei 250 bis 270° verschmolzen.

Beispiel 10.

151 Teile Oxäthyl-o-toluidin, 300 Teile Ätzkalk, 300 Teile Ätzkali werden 2 Stunden bei 250 bis 260° im Druckgefäß verschmolzen. Die erhaltene Schmelze liefert bei üblicher Aufarbeitung Di-o-methylindigo von bekannten Eigenschaften.

Beispiel 11.

150 Teile Ätzkali, 100 Teile Ätznatron, 100 Teile Ätzkalk werden in einem Rührkessel zusammen geschmolzen. Alsdann läßt man bei 250 bis 260° 30 Teile Oxäthylanilin unter möglicher Vermeidung von Luftzutritt langsam einlaufen und rührt nach vollendetem Einlaufen die Schmelze bei der gleichen Temperatur noch eine Stunde weiter.

Beispiel 12.

In ein in einem Rührkessel befindliches geschmolzenes Gemisch von 150 Teilen Ätzkali, 100 Teilen Ätznatron, 50 Teilen Ätzkalk trägt man unter Vermeidung von Luftzutritt bei 250 bis 260° eine Mischung von 25 Teilen Natriumsalz des Oxäthylanilins und 30 Teilen Ätzkalk langsam ein und setzt das Rühren nach vollendetem Einlaufen noch eine Stunde fort.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxäthylanilin, dessen Alkalisalze, Homologen und Carbonsäuren oder die N-Alkylderivate der genannten Verbindungen mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien und

Alkalioxyden, Erdalkalioxyden oder anderen wasserzersetzenen anorganischen Verbindungen, wie Alkaliamiden und Alkalimetallen, verschmilzt.

A. P. 772775 vom 12. April 1904. A. Behaghel und Schumann (Badische Anilin- und Soda-fabrik). Fr. P. 348980 vom 24. Februar 1904. E. P. 6225 vom 14. März 1904.

No. 179933. (B. 32675.) Kl. 12p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben.

Vom 30. September 1902.

Ausgelegt den 6. November 1905. — Erteilt den 19. November 1906.

Während die Verwendung von Phenylglycin-o-carbonsäure zur Darstellung von Indigo bekanntlich technisch in größtem Maßstabe stattfindet, liefert das Phenylglycin nach dem Verfahren des Patents 54626 nur technisch nicht in Betracht kommende Ausbeuten an Indoxyl bezw. Indigo, worauf von verschiedenen Seiten hingewiesen ist, und ein Gleiches gilt von den Tolyglycinen und anderen Homologen.

Auch der Zusatz eines Erdalkalioxyds, wie gebrannten Kalks, zur Schmelze hat sich nur als eine geringe Verbesserung gegenüber dem früheren Verfahren erwiesen.

Es ist nunmehr versucht worden, ob sich die Ausbeuten an Indoxyl oder seinen Derivaten etwa dadurch erhöhen ließen, daß man das Ätzalkali in völlig oder möglichst wasserfreiem Zustande zur Verwendung brachte.

In der Tat ist bei der Verwendung von Ätzkali oder Gemischen desselben mit Ätznatron die Entfernung des in dem Kalihydrat des Handels stets enthaltenen Wassers von allergrößtem Einfluß auf das Ergebnis. Beim Verschmelzen des Phenylglycinkaliums mit völlig oder nahezu wasserfreiem Ätzalkali steigt die Ausbeute erheblich gegenüber dem Verfahren des Patents 54626, offenbar, weil das bei der Reaktion entstehende Wasser das Alkali weit weniger verdünnen kann als im Verfahren des Patents 54626, welches bekanntlich von vornherein mit dem erheblichen Wassergehalt einsetzt, den das kaustische Kali des Handels zu jener Zeit mit sich geführt hat.

Erst recht aber beobachtet man eine spezifische und unerwartet große Wirkung dann, wenn zugleich mit dem ganz oder nahezu wasserfreien Alkali noch ein Erdalkali, z. B. fein gepulverter Ätzkalk, verwendet wird. Es gelingt so, die Ausbeuten an Indigo auf über 80 und selbst 90 pCt der Theorie zu steigern. Als für die Ringschließung zu verwendendes Alkali ist ein molekulares Gemisch von Kali und Natron wegen seines verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkts vorzugsweise geeignet.

Die Bereitung wasserfreien Kalis ist bis vor kurzem technisch nicht möglich gewesen, und auch jetzt noch enthält das Handelsprodukt (Kalium hydricum fusum siccum in bacillis oder tabulis oder das Produkt der Großindustrie) selten mehr, meist aber weniger als 90 pCt KOH. Diese Schwierigkeiten beruhen auf der mit der Konzentration außerordentlich wachsenden Angreifbarkeit aller Metalle durch schmelzendes Ätzkali. Auch die verhältnismäßig beste seither bekannte Methode des Eindampfens in silbernen Gefäßen kommt wegen der großen, sich schließlich beim Konzentrieren lösenden Silbermengen technisch nicht in Frage. Außerdem erhält das so dargestellte Ätzkali Superoxyd, welches die Reaktion schädlich beeinflusst. Man erreicht aber nach den Erfahrungen der Erfinderin eine vollkommene Entwässerung z. B. unter Verwendung des Verfahrens des Patents 82876 oder aber — für ein Kalinatrongemisch — in der Art, daß man das Kali bezw. das Gemisch beider Ätzalkalien mit der zur Bindung des darin noch vorhandenen Wassers gerade erforderlichen Menge Natrium, Natriumoxyd, Natriumamid oder eines anderen wasserzersetzenen Stoffes zusammenschmilzt, welche Substanzen nach erfolgter Entwässerung natürlich nicht mehr als solche vorhanden sind. Eine nahezu vollkommene Entwässerung kann schließlich auch durch ein alkalisches Erdoxyd selbst vorgenommen werden, indem man zunächst das Alkali mit dem Kalk usw. zusammenschmilzt; es ist aber dann dafür Sorge zu tragen, daß eine größere Menge Kalk verwendet wird, als der Theorie nach erforderlich ist. Man wird in diesem Fall der Schmelze zweckmäßig schon von vornherein noch diejenige weitere Menge von Kalk usw. zusetzen, welche für die beabsichtigte kombinierte Anwendung von wasserfreiem bezw. nahezu wasserfreiem Alkali und Erdalkalioxyd erforderlich ist. Auch empfiehlt es sich dabei, um das alkalische Erdoxyd genügend zur Einwirkung zu bringen, die Alkalimenge so zu wählen, daß

die Schmelze genügend dünnflüssig bleibt und gut durchgeführt werden kann.

Eine gleichzeitige Verwendung von gebranntem Kalk und Ätzalkali auf Glycine ist bereits im Patent 63310 beschrieben, indem hiernach ein Gemenge von Glycin, Ätzalkali und Kalk im eisernen Kessel auf Reaktions-temperatur erhitzt wird. Sobald indessen hier das wasserhaltige Alkali schmilzt, wirkt es — wie im Verfahren des Patents 54626 — unter Bildung aromatischer Basen und anderer Produkte zersetzend auf das Glycin ein, bevor der Kalk imstande war, das Wasser des Alkalis genügend zu binden, zumal da der Kalk mit Beginn der Wasseraufnahme anschwillt und eine sinterige, mit dem Alkali und dem Glycin schwer reagierende Masse bildet.

Beispiel 1.

Ein aus 100 Teilen Phenylglycinkalium 225 Teilen völlig wasserfreien Ätzkalis, 225 Teilen Ätznatron (wasserfrei) und 130 Teilen Ätzkalk, der letztere durch z. B. zweistündiges Mahlen in einer großen Kugelmühle fein gepulvert (eine Probe geht bis auf wenig Prozent Rückstand durch ein 150 Maschen pro Zoll engl. enthaltendes Seidegazesieb durch), bestehendes Gemisch wird in der Kugelmühle zwei Stunden lang innig vermahlen, dann in einem eisernen Kessel bei Luftabschluß rasch auf 275° erhitzt und unter Umrühren zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze, in bekannter Weise aufgearbeitet, liefert eine Ausbeute von bis zu etwa 45 pCt der Theorie an Indigo.

Ersetzt man in diesem Beispiel — bei sonst in jeder Beziehung gleicher Arbeitsweise — das wasserfreie durch ein Kali von 10 pCt Wassergehalt, arbeitet man also gemäß dem Beispiel des Patents 63310, so beträgt die Ausbeute nur bis zu etwa 15 pCt der Theorie.

Beispiel 2.

1800 bis 2100 Gewichtsteile Ätzkali werden nach dem Verfahren des Patents 82875 vollkommen entwässert und in einem Rührkessel mit 1500 bis 1800 Gewichtsteilen Ätznatron (vollkommen wasserfrei) und 1000 bis 1500 Gewichtsteilen frisch gebranntem, in der Kugelmühle gemäß Beispiel 1 fein gemahlenem Kalk bei 300° zusammenschmolzen. Nachdem die Schmelze wieder so weit abgekühlt ist, daß sie sich gerade noch gut rühren läßt (auf etwa 230 bis 260°), trägt man allmählich 500 bis 900 Gewichtsteile trockenes Phenylglycinkali ein.

Nach beendetem Eintragen wird die Schmelze unter lebhaftem Umrühren noch etwa eine Stunde auf 250 bis 260° erhitzt und dann erkalten gelassen. Das Produkt stellt eine kom-

pakte, dunkel gelbrote Masse dar, die in bekannter Weise weiter verarbeitet wird. Man erhält so z. B. bei Verwendung von 2100 Teilen Ätzkali (wasserfrei), 1500 Teilen Ätznatron, 1000 Teilen Kalk und 500 Teilen Glycinkalis in oben beschriebener Weise etwa 60 bis 65 pCt der Theorie an Indigo, eine Zahl, die sich auf etwa 80 pCt erhöht, wenn man auf die genannten Mengen des Glycinkalis und fein gepulverten Kalks etwa 2900 Teile Ätzkali (wasserfrei) und 2100 Teile Ätznatron verwendet. Mit Baryumoxyd (3000 Teile auf 1000 Teile Glycinkali, 2100 Teile Kali, 1500 Teile Ätznatron) ist die Indigoausbeute eine noch höhere (bis 90 pCt der Theorie und darüber).

In genau derselben Weise läßt sich statt des Bariumoxyds oder gebrannten Kalks auch Strontiumoxyds, und es lassen sich auch statt eines der genannten Erdalkalioxyde allein Mischungen derselben verwenden. Zweckmäßig ist darauf zu achten, daß diese Körper ebenso wie das Kalihydrat möglichst frei von Superoxyd sind.

Beispiel 3.

Ein Gemisch von 1500 Teilen völlig wasserfreiem Ätznatron und 2100 Teilen nach dem Verfahren des Patents 82876 sorgfältig entwässerten Ätzkalis werden mit 1200 Teilen frisch gebranntem Kalk bei 280° zusammenschmolzen. Darauf werden in diese Schmelze allmählich bei 260° 1000 Gewichtsteile trockenes o-Tolylglycinkalium eingetragen und nach beendetem Eintragen die Mischung unter Umrühren bei sorgfältigem Luftabschluß noch 1 Stunde auf 260 bis 265° erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie in dem vorhergehenden Beispiel. Vor dem Eintragen des Glycinalkalis kann man zur Beseitigung des durch Hygroskopizität entstandenen Wassergehalts etwa 62 Teile Natriumoxyd oder die äquivalente Menge Natrium, Natriumamid usw. hinzusetzen.

Beispiel 4.

365 Teile völlig wasserfreies Ätzkali, 60 Teile völlig wasserfreies Ätznatron und 600 Teile Bariumoxyd werden bei etwa 350° unter Rühren zusammenschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird sodann in der Kugelmühle mit 220 Teilen Phenylglycinkalium fein vermahlen und die so erhaltene staubfeine Mischung unter Luftabschluß in dünner Schicht während 3 Stunden auf 250 bis 265° erhitzt.

Die Ausbeute an Indigo entspricht der in Beispiel 1 angegebenen.

Beispiel 5.

210 Teile Ätzkali von 3,1 pCt Wassergehalt und 150 Teile wasserfreies Ätznatron werden mit 100 Teilen gebranntem Kalk zum Schmelzen erhitzt. Nachdem eine gleichmäßige Schmelze erhalten ist, rührt man bei 260 bis 265° 50 Teile Phenylglycinkalium ein und erhält etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur.

Bei dieser Arbeitsweise ist dem auf Seite 3 Gesagten entsprechend außer der zur Entwässerung des Ätzkalis dienenden, zugleich noch die für die Ringschließung weiterhin zu verwendende Kalkmenge von vornherein mit zugesetzt. Selbstredend kann man aber auch zunächst daß Alkali durch nur teilweisen Zusatz des Kalks (z. B. 30 Teile davon) entwässern und alsdann den Rest des Kalks mit dem Glycin eintragen.

Beispiel 6.

210 Teile Ätzkali (von 4 bis 5 pCt Wassergehalt) und 150 Teile Ätznatron, wasserfrei, werden unter Zugabe von 100 Teilen fein vermahlenden gebrannten Kalks zum Schmelzen erhitzt, wobei Entwässerung eintritt. Nach Erhalt einer gleichmäßigen Schmelze rührt man

unter sorgfältigem Luftausschluß bei 260 bis 265° 50 Teile Phenylglycinkalium ein und erhält etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur. Bei der in diesem Beispiel vorgeschriebenen Alkali- und Kalkmenge bildet die Schmelze, was für die Erzielung guter Ausbeuten wichtig ist, einen gut durchrührbaren Fluß, welcher nach Beendigung der Reaktion bequem aus dem Kessel entleert werden kann.

Verwendet man in diesem Beispiel ein Kalihydrat von 9 pCt Wassergehalt, so ist die Ausbeute erheblich geringer.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und Derivaten desselben aus Phenylglycin und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen mit vollkommen oder nahezu wasserfreiem Ätznatron oder Mischungen desselben mit wasserfreiem Ätznatron bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-, Strontium- oder Bariumoxyd auf Temperaturen von über 220° erhitzt.

Vergl. D. R. P. 142700 und die Bemerkungen dazu B. VII, S. 265, 266.

No. 165691. (B. 31142.) Kl. 12 p. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten.

Vom 2. März 1902.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Die in der Patentschrift 54626 der Kl. 22 und deren Zusätzen beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe besitzen bekanntlich nur ein geringes technisches Interesse, da die Ausbeuten an Farbstoffen zu niedrig sind. Dasselbe gilt auch für das Verfahren der Patentschrift 63310 der Kl. 22, nach welchem die Phenylglycinverbindungen statt mit Ätzalkalien allein mit Ätzalkalien und gebranntem Kalk erhitzt werden sollen, da die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten auch nur klein sind. Die Phenylglycinverbindungen zersetzen sich offenbar zum größten Teil, bevor die Indoxylbildung stattfindet.

Es wurde nun gefunden, daß die Alkalisalze des Phenylglycins, dessen Homologe und Derivate, beim Erhitzen mit Natriumoxyd und einem Verdünnungs- bzw. Verflüssigungsmittel, wie Ätzkali, Ätznatron oder Mischungen dieser Substanzen, in viel glatterer Weise in Indoxyl bzw. Indoxyl-derivate übergeführt werden, als beim Erhitzen mit Ätzalkalien allein.

Das Natriumoxyd wirkt stärker wasserentziehend als die Alkalien und deshalb findet

auch die Indoxylbildung bei Anwendung von Natriumoxyd bei niedrigeren Temperaturen statt, als bei der Kondensation mit Alkalien allein.

Das Natriumoxyd wird aus metallischem Natrium gewonnen.

Beispiel:

30 kg gut getrocknetes, pulverisiertes Ätzkali und 10 kg Natriumoxyd werden auf etwa 250° erhitzt und bis zur innigen Vermischung durchgerührt, dann wird die Mischung auf etwa 210° abgekühlt und unter Umrühren 10 kg Kaliumsalz des Phenylglycins eingetragen; es wird noch so lange weiter erhitzt, bis die Indoxylbildung nicht mehr zunimmt. Die abgekühlte Masse wird in Wasser gelöst und das gebildete Indoxyl durch Einleiten von Luft in Indigo übergeführt. Die Ausbeute an Indigo beträgt z. B. 4,8 kg.

Die Ausbeute an Indigo bleibt ungefähr die gleiche, wenn die Reaktion statt bei 210° bei 250 bis 260° ausgeführt wird.

Beim Erhitzen der gleichen Menge Phenylglycinsalz mit Ätzkali oder mit Ätzalkali und Calciumoxyd werden folgende Ausbeuten an Indigo erhalten:

a) In 35 kg gut getrocknetes Ätzkali werden bei 250 bis 260° 10 kg Phenylglycinkaliumsalz eingetragen und bei dieser Temperatur 40 Minuten lang unter gutem Umrühren verschmolzen. Ausbeute an Indigo 0,5 kg.

b) 35 kg wasserfreies Ätzkali und 8 kg scharf gebrannter Kalk werden in einer Mühle fein vermahlen, dann das Gemisch auf 250 bis 260° erhitzt und dazu 10 kg Kaliumsalz des Phenylglycins eingetragen; die Masse kann zunächst noch gut umgerührt werden, wird aber nach einiger Zeit steif. Nach 40 Minuten langem Erhitzen wird das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf Indigo aufgearbeitet. Ausbeute an Indigo 1,5 kg.

Das Phenylglycin kann in dem obigen Beispiel durch seine Homologen oder Derivate ersetzt werden, wobei Homologe oder Derivate des Indoxyls bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen erhalten werden.

Man kann das Natriumoxyd im Beispiel auch zuerst mit dem Alkali und dem Salz des Phenylglycins verreiben und dann die Mischung auf die nötige Temperatur langsam erhitzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten, darin bestehend, daß man Alkalisalze des Phenylglycins, seiner Homologen und Derivate mit Ätzalkalien und Natriumoxyd erhitzt.

PATENTANMELDUNG B. 36266. Kl. 12p. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper.

Vom 29. Januar 1904.

Ausgelegt den 27. November 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper, darin bestehend, daß man Alkalisalze der Arylglycine oder deren Derivate mit Ätzalkalien, metallischem Natrium und einer durch Auflösen

von Natrium in alkoholischem Ätzkali und Abdestillieren des Alkohols dargestellten Alkali-Alkalimetallalkoholatmischung verschmilzt.

A. P. 776884 vom 5. Oktober 1904, Bischler (Basler chemische Fabrik). E. P. 5303 vom 3. März 1904. Fr. P. 346153 vom 9. September 1904.

PATENTANMELDUNG B. 37584. Kl. 12p. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper.

Vom 5. Juli 1904.

Ausgelegt den 4. Dezember 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper durch Verschmelzen der Alkalisalze der Arylglycine oder deren Derivate mit Ätzalkali und metallischem Natrium, darin bestehend, daß

man diese Gemische bis zur Indoxylbildung erhitzt, alsdann Alkohol hinzufügt und bis zur Vollendung der Indigoleukokörperbildung weiter erhitzt.

E. P. 15223 vom 7. Juli 1904.

PATENTANMELDUNG B. 38002. KL. 12p. BASLER CHEMISCHE FABRIK
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper.

Vom 3. September 1904.

Ausgelegt den 27. November 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, dessen Homologen und Derivaten dieser Körper durch Verschmelzen der Alkalisalze der Arylglycine oder deren Derivate mit Ätzalkalien und metallischem Natrium, darin bestehend, daß man diese Gemische unter gutem Umrühren zunächst einige Minuten lang auf die

zur Indoxylbildung erforderliche Temperatur erhitzt, dann zu der Schmelze primäre oder sekundäre aromatische Amine hinzufügt und bis zur Vollendung der Indigoleukokörperbildung weiter erhitzt.

A. P. 776884 vom 6. Dezember 1904. E. P. 19474 vom 9. September 1904.

No. 166447. (L. 17849.) KL. 12p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 25. Februar 1903.

Ausgelegt den 30. Juni 1904. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Die bisherigen Verfahren, Indoxyl bezw. Indigo und dessen Homologen aus aromatischen Glycinen und deren Derivaten durch Kondensation mit Alkalihydroxyden usw. darzustellen, führen zu mangelhaften Ausbeuten; so ergibt bekanntlich die Heumannsche Indigosynthese (Schmelzen von Phenylglycin mit Ätzalkalien) bloß 8 bis 10 pCt Indigo auf das Glycin gerechnet.

Vorliegender Erfindung nach lassen sich diese Ausbeuten beträchtlich erhöhen, wenn man die Kondensationen bei Gegenwart von Ammoniakgas bewerkstelligt. Zur Ausübung des vorliegenden Verfahrens wird Ammoniakgas über, in oder durch das Gemenge der aromatischen Glycine und der Kondensationsmittel bei Abwesenheit oder Anwesenheit von Erdalkalimetallen bezw. deren Verbindungen, oder Metallen der Magnesiumgruppe bezw. deren Verbindungen, oder von anderen geeigneten Kondensationsmitteln während des Kondensationsprozesses stetig bei normalem, erhöhtem oder vermindertem Drucke streichen gelassen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Darstellung von Indoxyl durch Kondensation von aromatischen Glycinen bei Gegenwart von im Reaktionsgemisch selbst sich entwickelndem Ammoniakgas bekannt ist, z. B. bei Anwendung von Alkalamiden als Kondensationsmitteln oder von Phenylglycinamid als Ausgangsmaterial.

Vorliegende Erfindung dagegen, die auf der Erkenntnis von der günstigen Einwirkung des Ammoniakgases auf die Kondensationen

der aromatischen Glycine mit den billigen und leicht zugänglichen Ätzalkalien mit oder ohne Zusätze von anderen Kondensationsmitteln beruht, bezieht sich auf das Durchleiten von außen zugeführtem Ammoniakgas durch die Reaktionsmischung.

Beispiel:

3 Gewichtsteile trockenes Ätzkali, 1 Gewichtsteil Ätzkalk, 1 Gewichtsteil Phenylglycinalkalium werden innig vermischt in ein entsprechendes Gefäß gebracht und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Man läßt das Gas zweckmäßig während des ganzen Kondensationsprozesses, den man vorteilhaft bei einer zwischen 150 bis 300° C liegenden Temperatur zu Ende führt, stetig über oder durch das Reaktionsgemisch streichen. Nach beendeter Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, wird das Gemisch in Wasser gelöst und aus dieser Lösung der Indigo durch Luftsauerstoff oder andere geeignete Oxydationsmittel abgeschieden. Durch einfaches Überleiten von Ammoniakgas über das Reaktionsgemisch erzielt man nach obigem Beispiel schon recht gute Resultate, die nach den bisherigen Versuchen vorläufig etwa 35 pCt der theoretischen Ausbeute an Indigo ergeben. Eine weitere kleine Steigerung dieser Ausbeute, und zwar vorläufig bis 40 pCt der Theorie, wurde durch Versuchsarrangierungen erzielt, welche das Durchleiten des Ammoniak-

gases durch das Reaktionsgemisch, und somit eine innigere Berührung der einzelnen Teilchen des letzteren mit dem Ammoniakgase gestatteteten. Als solche Versuchsanordnung wurde u. a. ein geschlossenes Gefäß in Anwendung gebracht, dessen Boden zum Teil oder ganz derart fein gelocht war, daß das in das Gefäß eingebrachte Reaktionsgemisch nicht durchfallen konnte. In diesem Falle wurde das Ammoniakgas von unten zu- und oben abgeleitet, so daß es seinen Weg durch das Reaktionsgemisch nehmen mußte; das geschah bei teilweise gelochtem Boden dadurch, daß der Siebboden der Einmündungsstelle des Ammoniakzuströmrohres entsprach; bei ganz gelochtem Boden befand sich unterhalb dieses Gefäßes oder um dieses herum eine Kammer, welcher das Ammoniakgas zugeführt wurde.

Durch Zusatz von anderen Kondensationsmitteln, wie z. B. Magnesium usw., kann man obige Ausbeuten noch weiter beträchtlich erhöhen.

Beispiele für die Kondensation bei erhöhtem oder vermindertem Druck, sowie für die

anderen Derivate (Äther, Amide usw.) der aromatischen Glycine ergeben sich nach obigem von selbst.

Um sich Beispiele für Zusätze von Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe zu konstruieren, braucht man im obigen Beispiel bloß den Ätzkalk z. B. durch Magnesium zu ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien eventuell unter Zusatz anderer Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Kondensation außerhalb der Reaktionsmischung erzeugtes Ammoniakgas über oder durch das Reaktionsgemisch leitet.

Fr. P. 343078 vom 11. Mai 1904. E. P. 10925 vom 12. Mai 1904.

No. 179759. (L. 18281.) Kl. 12p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Zusatz zum Patente 166447 vom 25. Februar 1903.

Vom 14. Juni 1903.

Ausgelegt den 27. August 1906. — Erteilt den 12. November 1906.

Die mangelhaften Ausbeuten (8 bis 10 pCt auf das Glycin gerechnet) der Heumannschen Indigosynthese (Patentschriften 54626 und 63310, Kl. 22), die bekanntlich auf dem Schmelzen von Phenylglycin mit Ätzalkalien für sich oder im Gemisch mit Kalk beruht, versperrten dieser Synthese den Weg in die Technik.

Dem Hauptpatent 166447 nach lassen sich diese Indigoausbeuten beträchtlich, und zwar bis zur unzweifelhaften technischen Brauchbarkeit und durch Zusatz geeigneter Kondensationsmittel (z. B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Magnesium usw.) sogar bis zur annähernd theoretischen Ausbeute erhöhen, wenn man über oder durch das zweckmäßig in Bewegung gehaltene Reaktionsgemisch Ammoniakgas leitet. Es wurde nun gefunden, daß sich das Ammoniakgas auch durch andere sauerstofffreie, event. reduzierend wirkende Gase (wie Wasserstoff, Stickstoff, Leuchtgas, Ligroindämpfe, Benzoldämpfe usw.) ersetzen läßt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens ist es zweckmäßig, daß das Gas noch vor Beginn der

Reaktion, also in der Kälte oder bei mäßigen Temperaturen eine gewisse Zeit über bezw. durch die Reaktionsgemische geleitet wird und daß möglichst alle Teile und nicht nur die dem einströmenden Gase nächstliegenden Schichten des Reaktionsgemisches mit den Gasen in innige Berührung kommen. Das wird am besten erreicht, wenn man die Reaktionsgemische in möglichst stetiger Bewegung erhält. Man kann das Gas über das in Bewegung gehaltene Reaktionsgemisch leiten oder in dasselbe, letzteres, indem das Zuleitungsrohr in das Kondensationsgemisch hineinragt. Als vorteilhaft hat sich ferner unter anderem erwiesen, das Gas durch das Reaktionsgemisch zu leiten, was durch eine entsprechende Vorrichtung, die dem Gase keinen anderen Weg gestattet, erzielt werden kann.

Es muß erwähnt werden, daß die Darstellung von Indoxyl durch Kondensation von aromatischen Glycinen bei Gegenwart indifferenten Gase, die im Reaktionsgemisch aus den Kondensationsmitteln oder Ausgangsmaterialien selbst entwickeln (vergl. Patentschrift 137955, Kl. 12,

und brit. Patentschrift 26061 v. J. 1901) bekannt ist.

Die vorliegende Erfindung hingegen, welche auf der neuen und wichtigen Erkenntnis von der günstigen Einwirkung der durch bzw. über die Reaktionsgemische stetig streichenden Gase auf die Kondensationen der aromatischen Glycine mit Ätzalkalien für sich oder im Gemisch mit Erdalkalioxyden oder mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen beruht, erhöht einerseits durch das Ein- bzw. Durchleiten von Gasen, die, weil sie in einfacher Weise durch Aufhängen zurückgewonnen werden können, beinahe gar keine Kosten verursachen, die Ausbeuten der Heumannschen Indigosynthese in bisher nicht erzielter Weise und gestaltet auch andererseits die bisherigen Ausbeuten der Indigosynthesen aus aromatischen Glycinen mit den durch die britische Patentschrift 26061 v. J. 1901 bekannt gewordenen Gemischen von Ätzalkalien mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel zu beinahe theoretischen. In diesen Ausbeuteerhöhungen zweier, bisher mangelhafter Verfahren liegt das Wesen und der gewerbliche Fortschritt der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1.

3 bis 5 kg Ätzkali oder eines Gemisches von Ätzkali und Ätznatron, 1 bis 2 kg Calciumoxyd oder das entsprechende Verhältnis eines anderen Erdalkalioxydes, 1 kg Phenylglycinkalium werden, innig vermischt, in ein entsprechendes Gefäß gebracht, das z. B. die im Hauptpatent beschriebene Konstruktion besitzt, derart, daß eingeleitetes Gas (z. B. Wasserstoffgas) vorteilhaft langsam über oder durch das Reaktionsgemisch streichen muß, weil es keinen anderen Weg findet. Nachdem das Gas eine Zeitlang über bzw. durch das kalte Reaktionsgemisch geleitet wurde, wird dieses erwärmt und die Kondensation bei einer vorteilhaft zwischen 260 bis 280° C liegenden Temperatur zu Ende geführt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Indoxyl oder in bekannter Weise direkt auf Indigo verarbeitet.

Beispiel 2.

3 kg Ätzkali, 0,5 kg metallisches Natrium, 1 kg Phenylglycinkalium werden innig ver-

mischt und wie im obigen Beispiel bei Gegenwart von Wasserstoffgas unter stetigem Rühren auf eine Temperatur, die zwischen 215 bis 250° C liegt, gebracht. Nach Beendigung der Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennt, wird dieses in Wasser gelöst und die wäßrige Lösung auf Indoxyl oder in bekannter Weise direkt auf Indigo verarbeitet.

Während die nach der bisherigen Arbeitsweise ausgeführte Heumannsche Indigosynthese bekanntlich günstigenfalls bloß 8 bis 10 pCt Indigo auf Glycin gerechnet ergibt, erzielt man unter Anwendung derselben Kondensationsmittel nach vorliegendem Verfahren ein Vielfaches dieser Ausbeuten, z. B. nach dem Beispiel 1 vorläufig je nach Wahl des Erdalkalioxydes 30 bis 60 pCt der Theorie und darüber.

Bei Anwendung von Ätzalkalien im Gemisch mit Alkalimetallen als Kondensationsmittel gelingt es, bei Befolgung der bisher bekannten Arbeitsweisen (s. brit. Patent 26061 v. J. 1901) Ausbeuten zu erzielen, die nur ein Viertel bis zu einem Drittel der Theorie erreichen. Nach vorliegendem Verfahren erzielt man bei Anwendung derselben Kondensationsmittel leicht eine recht glatte, von der Theorie nicht weit entfernte Ausbeute (80 bis 85 pCt. und darüber).

Unter aromatischen Glycinen sind Verbindungen zu verstehen, welche die Gruppe $R-NH-CH_2-CO$ (worin R Phenyl oder dessen Homologe bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekül enthalten, ausgenommen die in Orthostellung carboxylierten Derivate der erwähnten aromatischen Verbindungen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 166447 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Kondensation von aromatischen Glycinen oder deren Derivaten mit Ätzalkalien eventuell unter Zusatz anderer Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Ammoniakgas andere außerhalb der Reaktionsmischung erzeugte, sauerstofffreie, eventuell reduzierend wirkende Gase über oder durch das Reaktionsgemisch leitet.

PATENTANMELDUNG L. 18231 *). KL. 12 p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 30. Mai 1903.

Ausgelegt den 21. September 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen aus den entsprechenden aromatischen Glycinen durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden in Gegenwart von Alkali-

metallen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei vermindertem Druck ausführt.

Vergl. auch D. R. P. 152548 B. VII, S. 267.

PATENTANMELDUNG L. 19493. KL. 12 p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen aus solchen organischen Verbindungen, welche die Gruppe $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO$ (worin R Phenyl und dessen Homologen bedeutet) ein oder mehrere Male im Mol. enthalten, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen mit Gemischen von Alkalihydroxyden oder deren Oxyden und Magnesium event.

unter Zusatz von Erdalkalioxyden verschmilzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 darin bestehend, daß man die Kondensationen bei Gegenwart von über oder durch die Reaktionsgemische geleiteten sauerstofffreien Gasen, insbesondere Ammoniakgas, oder im luftleeren bzw. luftverdünnten Raum vollzieht.

No. 158089. (C. 10241.) KL. 12 p.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Indoxylsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten.

Vom 30. Oktober 1901.

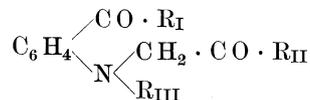
Ertoschen März 1907.

Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

Nach der Patentschrift 105495 entstehen Indoxylsäureester bei Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumalkoholaten auf die neutralen Ester der Phenylglycin-o-carbonsäuren.

Alkaliphenolate vermitteln diese Reaktion nicht; dagegen bewirken, wie gefunden wurde, die Alkaliverbindungen des Ammoniaks und substituierter Ammoniakre der Kondensation in leichter und glatter Weise mit bis 90 pCt der theoretischen Ausbeute an Indoxylsäureester gegen 50 pCt bei Anwendung von Natriumäthylat (s. Annalen 301, S. 351).

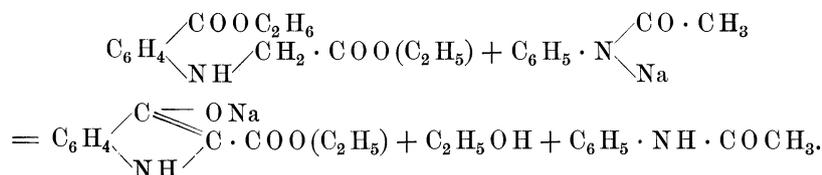
Nach dem neuen Verfahren gehen ganz allgemein die Derivate der Phenylglycin-o-carbonsäure von der Zusammensetzung



(worin R_I und R_{II} Oxyalkylgruppen oder Ammoniak- und substituierte Ammoniakreste, R_{III} einen Säurerest oder Wasserstoff bedeutet) mit der größten Leichtigkeit in Derivate der Indoxylsäure über, wenn man sie mit den Alkaliverbindungen des Ammoniaks und substituierter Ammoniakre behandelt.

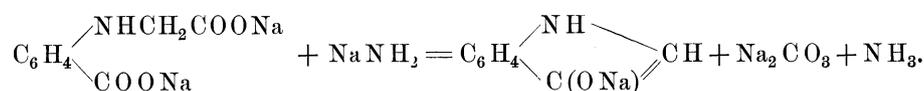
Man erhält z. B. Indoxylsäureäthylester in nahezu theoretischer Ausbeute durch Anwendung des besonders gut wirkenden Natriumacetanilids:

*) Erteilt als D. R. P. 189021; siehe Nachtrag.



Auch bei dem Verfahren der Patentschrift 137955 ist die Behandlung der Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Natriumamid beschrieben. Dieses Verfahren unterscheidet sich aber wesentlich von vorliegender Erfindung dadurch, daß nicht Indoxylsäure-Derivate, sondern Indoxyl selbst entsteht. Erhitzt man nach dem Verfahren der Patent-

schrift 137955 die Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Natriumamid, so finden folgende Reaktionen statt. Zunächst wird der Ester verseift zu phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium, welches bei weiterem Schmelzen mit Natriumamid nach folgender, jener Patentschrift entnommenen Gleichung nicht Indoxylsäure, sondern Indoxyl bildet



Das durch Patent 137955 geschützte Verfahren geht also im Grunde genommen aus nicht von den Estern, sondern von den Salzen der Phenylglycin-o-carbonsäure; denn unter den Arbeitsbedingungen jenes Patents, nämlich bei dem Zusammenschmelzen mit Natriumamid, werden diese Ester zunächst verseift zu phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium. Umgekehrt kann man bei vorliegendem Verfahren die Salze der Phenylglycin-o-carbonsäure als Ausgangsprodukte überhaupt nicht anwenden. Unter den Arbeitsbedingungen des vorliegenden Verfahrens reagieren mit Natrium-Ammoniakverbindungen nur die Ester, die Salze überhaupt nicht. Der wesentliche Unterschied in den Arbeitsbedingungen der beiden Verfahren ist der, daß hier die Reaktion des Natriumamids bezw. Natriumacetanilids unter Bedingungen ausgeführt wird, bei denen eine Verseifung des Phenylglycin-o-carbonsäureesters nicht stattfindet, nämlich bei Gegenwart von neutralen indifferenten Verdünnungsmitteln und bei Temperaturen bei denen die Verseifung des Esters nicht eintritt. Man geht deshalb bei dem vorliegenden Verfahren mit der Temperatur meistens nicht über 110°, höchstens bis 130°.

Nach den Angaben der französischen Patentschrift 295814 entstehen Indoxylverbindungen durch Einwirkung kochender wäßriger Alkalilaugen auf Acetylphenylglycinorthocarbonyläthylester (vergl. auch Vorländer und Weißbrenner, Berichte 33, S. 556). Dieses Verfahren gibt nur 32 pCt Ausbeute an Indigo (vergl. Weißbrenner, „Über Phenylglycin-ortho-carbonsäure“, Inaugural-Dissertation, Halle 1900, S. 34). Das Verfahren führt direkt zu einer alkalischen In-

doxylösung, welche durch Luftoxydation Indigo in der angegebenen Ausbeute abscheidet.

Durch Einwirkung alkoholischer Natriumäthylatlösung auf Acetylphenylglycin-o-carbonsäureäthylester wurde bereits Indoxylsäureäthylester erhalten (s. Berichte 33, 1900, S. 556, Zeile 9 von unten). Die Ausbeuten stehen aber hinter der theoretisch möglichen weit zurück.

Das vorliegende Verfahren dagegen gestattet, je nachdem man 1. oder 2 Atome Natriumacetanilid anwendet, die Isolierung der Zwischenprodukte Acetylindoxylsäureester und Indoxylsäureester in einer Ausbeute von — wie schon erwähnt — über 90 pCt.

Beispiel 1.

Zu 140 T. Acetanilid (etwas mehr als 1 Molekül), die in 1000 T. trockenem Xylol gelöst sind, werden bei etwa 100 bis 110° unter Rühren 23 T. Natrium eingetragen. Nach vollendeter Bildung des Natriumacetanilids und nach Hinzufügen von 251 T. Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester wird 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 125° erwärmt. Hierauf wird das Xylol — am besten im Vakuum — vollkommen abdestilliert. Der Kesselinhalt enthält dann ein Gemisch von Acetanilid und Indoxylsäureesternatrium. Er wird feinstens gemahlen und mit kaltem Wasser extrahiert. Aus der erhaltenen Lösung von Indoxylsäureesternatrium kann mit verdünnter Säure der Indoxylsäureester gefällt werden. Selbstverständlich kann man auch, ohne den Ester erst auszufällen, seine alkalische Lösung direkt weiter zur Indigodarstellung verwenden.

Beispiel 2.

Zu 140 T. Acetanilid, die in 1000 T. trockenem Xylol gelöst sind, werden bei 100 bis 110° 23 T. Natrium eingetragen. Nach der Bildung des Acetanilidnatriums gibt man 323 T. Phenylglycinurethan-o-carbonsäurediäthylester, hergestellt nach der französischen Patentschrift 295814, hinzu. Die weitere Behandlung geschieht nach Beispiel 1. Man erhält ein Gemenge von Acetanilid und Indoxylsäureesterurethannatrium, welches nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren aufgearbeitet werden kann. Das so erhaltene Indoxylsäureäthylesterurethan ist ein nicht kristallisierendes Öl.

Beispiel 3.

280 T. (etwas mehr als 2 Moleküle) Acetanilid werden in 1500 T. trockenem Xylol gelöst, bei 100 bis 110° mit 46 T. Natrium und nach vollendeter Reaktion noch mit 323 T. Phenylglycinurethan-o-carbonsäurediäthylester versetzt. Die weitere Behandlung geschieht nach Beispiel 1: Man erhält zum Unterschied von Beispiel 2 unter Elimination der Urethangruppe direkt Indoxylsäureester.

Beispiel 4.

251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden in 1000 T. trockenem Benzol gelöst, mit 39 T. feingepulvertem Natriumamid unter gutem Rühren mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit kaltem Wasser mehrere Stunden gerührt und vom Benzol abgezogen. Aus der wäßrigen Lauge wird durch Kohlensäure Indoxylsäureäthylester gefällt.

Beispiel 5.

125 T. (etwas mehr als 1 Molekül) Formanilid werden in 800 T. trockenem Xylol gelöst, mit 23 T. Natrium bei 100 bis 110° bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung verrührt und hierauf mit 251 T. geschmolzenem Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester noch mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse kann erfolgen gemäß Beispiel 1 oder 4.

Beispiel 6.

170 T. Phenylurethan (etwas mehr als 1 Molekül) werden in 800 T. trockenem Xylol gelöst, bei 100 bis 110° unter Rühren mit 23 T. Natrium behandelt. Nach vollendeter Bildung des Natriumphenylurethans werden

251 T. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester zugegeben. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie in Beispiel 1. Man erhält ein Gemenge von Phenylurethan und Indoxylsäureesternatrium, welches in der im Beispiel angegebenen Weise aufgearbeitet wird.

Beispiel 7.

140 T. Acetanilid werden in 1000 T. trockenem Xylol gelöst, bei 100 bis 110° mit 23 T. Natrium bis zu dessen Verschwinden und hierauf mit 298 T. Phenylglycinanil-o-carbonsäureäthylester (Berichte 33, S. 555) behandelt. Die weitere Behandlung kann gemäß Beispiel 1 erfolgen. Das gebildete Indoxylsäureanilid zeigt die in den Berichten 33, S. 556, angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 8.

140 T. Acetanilid, in 1000 T. trockenem Xylol gelöst, werden bei 100 bis 110° mit 23 T. Natrium und nach dem Verschwinden des Metalles mit 345 T. Phenylglycin-o-carbonsäuredianilid (Berichte 33, S. 555) versetzt. Die weitere Behandlung erfolgt nach Beispiel 4. Man erhält auch hier Indoxylsäureanilid mit den bekannten Eigenschaften.

Ersetzt man bei der durch die vorstehenden Beispiele erläuterten Reaktion die Derivate der Anthranilsäure durch die entsprechenden Derivate der Homologen und der Substitutionsprodukte der Anthranilsäure, so erhält man homologe und substituierte Indoxylsäureester, welche mit Alkali die entsprechenden Indigofarbstoffe geben.

Beispiel 9.

Zu einer Lösung von 140 T. Acetanilid in 1000 T. trockenem Xylol werden bei 100 bis 110° 23 T. Natrium eingetragen. Nach vollendeter Bildung des Acetanilidnatriums werden 330 T. p-Bromphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (vom F. P. 97°), hergestellt durch Bromieren von Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester in Eisessiglösung, hinzugegeben. Die weitere Behandlung geschieht gemäß Beispiel 1. Man erhält Bromindoxylsäureester, grünliche Kristalle vom F. P. 152 bis 154° (unkorr.) nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Spiritus.

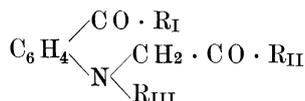
Die so erhaltenen Indoxylcarbonsäurederivate werden zur Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe in Substanz und auf der Faser benutzt.

Gegenüber dem nach der Patentschrift 137955 entstehenden Indoxyl bieten die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten, schön kristallisierenden Derivate der Indoxyl-

säure den technischen Vorteil, daß sie nicht luftempfindlich sind und mit Leichtigkeit in reinem Zustand isoliert und verwendet werden können.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Indoxylsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten durch Behandeln von Phenylglycin-o-carbonsäurederivaten, deren Homologen und Substitutionsprodukten von der Formel



(wobei R_I und R_{II} Oxyalkylgruppen, Ammoniak- oder substituierte Ammoniakreste und R_{III} Säurerest oder Wasserstoff bedeutet) mit Alkaliverbindungen substituierten oder nicht substituierten Ammoniaks, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Behandlung bei Gegenwart von indifferenten Verdünnungsmitteln und bei Temperaturen bis 130° C ausführt, bei denen eine Verseifung der Seitenkettenderivate durch das an Stickstoff gebundene Alkali noch nicht eintritt.

PATENTANMELDUNG B. 41708. KL. 22e. FELIX BECKER IN FRIEDENAU.

Verfahren zur Herstellung von Indigo aus Phenylglycin.

Vom 11. August 1905.

Ausgelegt den 5. Juni 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Indigo aus Phenylglycin oder dessen Abkömmlingen, dadurch gekennzeichnet, daß Phenylglycin oder dessen Derivate der Einwirkung eines schmelzenden Gemisches von Dialkalicyanamid und eines

gegen das Phenylglycin inerten Schmelzmittels (zweckmäßiger Weise Cyannatrium) unterworfen werden und die erhaltene Masse in Lösung oxydiert wird.

E. P. 19353 vom 25. September 1905.

PATENTANMELDUNG B. 31030. KL. 22e. FELIX BECKER IN FRIEDENAU.

Verfahren zur Herstellung von Indigo aus Phenylglycin.

Vom 13. Februar 1902.

Versagt Januar 1906.

Ausgelegt den 2. März 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Indigo aus Phenylglycin oder dessen Abkömmlingen, dadurch gekennzeichnet, daß Phenylglycin oder

dessen Derivate der Einwirkung schmelzenden Dialkalicyanamids unterworfen werden und die erhaltene Masse in Lösung oxydiert wird.

No. 160783. (F. 16298.) KL. 22o. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon.

Vom 16. Mai 1902.

Ausgelegt den 23. Januar 1905. — Erteilt den 17. April 1905.

Bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton mittelst geringer Mengen verdünnter Alkalien entsteht bekanntlich das

o-Nitrophenyl-β-milchsäuremethylketon, welches, mit einem Überschuß von Alkali behandelt, glatt Indigo liefert. Diese Indigo-

bildung erschien, mehr als irgendein anderes Indigoverfahren, von vornherein für die Herstellung des Farbstoffs auf die Faser berufen; indessen scheiterten die diesbezüglichen Versuche bislang an der Schwerlöslichkeit des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons in Wasser. Es hat darum nicht an Versuchen gefehlt, eine wasserlösliche Verbindung des o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketons herzustellen; ein vorübergehender Erfolg in dieser Richtung wurde erzielt mit der in Wasser leicht löslichen Natriumbisulfitverbindung des o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketons, doch hat sie den Nachteil der Unbeständigkeit und Lichtempfindlichkeit.

Über die neuesten vorgeschlagene Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel des Ketons (franz. Patentschrift 316121) für die Zwecke des Zeugdrucks sind praktische Erfahrungen bislang noch nicht bekannt; ebensowenig über die Verwendbarkeit der in der britischen Patentschrift 16641/1899 erwähnten Kondensationsprodukte des o-Nitrophenyl- β -milchsäureketons mit den Sulfo- und Carbonsäuren primärer aromatischer Basen und der wasserlöslichen Gemenge von o-Nitrophenyl- β -milchsäureketon mit aromatischen Sulfosäuren bzw. deren Salzen, welche keine Amidgruppen enthalten (D. R. P. 148943).

Es wurde nun gefunden, daß das o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon in den wäßrigen Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren



in großen Mengen löslich ist bzw. daß sich Gemenge des o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketons mit den Salzen dieser Sulfosäuren in Wasser leicht lösen. An Stelle der Benzylanilinsulfosäuren kann man auch deren Homologe, z. B. Benzyltoluidinsulfosäuren



sowie die Substitutionsprodukte, z. B. Chlorbenzylanilinsulfosäuren



in Anwendung bringen.

Was die Menge der benzylanilin (toluidin)-sulfosauren Salze anbelangt, welche man braucht, um mit einer gegebenen Menge o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon ein praktisch genügend leicht lösliches Präparat zu erhalten, so ist diese nach oben unbegrenzt, nach unten jedoch an ein im Einzelfalle zu ermittelndes Minimum gebunden. Man erhält im allgemeinen genügend leicht lösliche Produkte, wenn man auf zwei Moleküle des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons etwa ein

Molekül des benzylanilin (toluidin)-sulfosauren Salzes in Anwendung bringt. Die so gewonnenen Präparate sind schon in der Kälte in Wasser leicht, in der Wärme sehr leicht löslich und absolut haltbar; sie entsprechen für die Zwecke der Indigofärberei und des Zeugdrucks somit allen Anforderungen. Gegenüber dem Verfahren des D. R. P. 148943 bedeutet das vorliegende insofern einen technischen Fortschritt, als man hier mit einer sehr geringen Menge von benzylanilinsulfosaurem Salz ein leichtlösliches Präparat erhält, während man dort eine sehr große Menge der dort genannten sulfosauren Salze benötigt. So z. B. genügen für 1 kg Keton 0,8 kg benzylanilinsulfosaures Natron, während nach Beispiel I und II des D. R. P. 148943 für dieselbe Menge Keton 3 kg p-toluol-sulfosaures bzw. m-xylolsulfosaures Salz verwendet werden.

Dasselbe Verhalten wie das o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon gegenüber den benzylanilin (toluidin)-sulfosauren Salzen zeigen auch seine Homologen, insbesondere die o-Nitrotolyl- β -milchsäuremethylketone, welche aus den beiden bekannten o-Nitrotolylaldehyden entstehen.

Zum Zwecke der Darstellung der beschriebenen Präparate kann man z. B. in folgender Weise verfahren.

125 kg o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon und 100 kg benzylanilinsulfosaures Natron werden in einer Kugelmühle gepulvert und innigst gemischt. Das so gewonnene Produkt ist in Wasser leicht löslich; die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali Indigo ab.

In diesem Beispiele kann ersetzt werden:

1. Das o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon durch die äquivalenten Mengen seiner Homologen.

2. Das benzylanilinsulfosaure Natron durch ein anderes Alkalisalz derselben Säure oder durch die Alkalisalze homologer oder substituierter Benzylanilinsulfosäuren, sowie durch Gemenge dieser Salze.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Präparate aus o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon sowie seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Substanzen mit den Alkalisalzen der Benzylanilinsulfosäuren, deren Homologen und Substitutionsprodukten mischt.

Fr. P. 327973 vom 26. Mai 1903. E. P. 11522 vom 20. Mai 1902. A. P. 726688 vom 28. Oktober 1902. B. Homolka (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

No. 168302. (B. 40004.) KL. 22e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Indigo bezw. dessen Leukoverbindungen.

Vom 19. Mai 1905.

Ausgelegt den 26. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Bisherige Versuche, Indigo bezw. dessen Leukoverbindungen aus den entsprechenden Sulfosäuren darzustellen, sind erfolglos gewesen, weil die zur Abspaltung von Sulfo- gruppen gebräuchlichen Methoden immer zu einer völligen Zerstörung der Indigosulfosäure führten. Auch durch Schmelzen mit Natron oder Kali erhält man nur Spuren von Indigo.

Es hat sich nun gezeigt, daß die gewünschte Überführung ausführbar ist, wenn man die Indigosulfosäuren in Gegenwart von geeigneten Reduktionsmitteln, wie Natrium, Kalium, Natriumamid, Aluminium, Eisen oder bei Gegenwart von reduzierend wirkenden Salzen, z. B. Natriumhydrosulfit, mit Alkalien erhitzt. Aus der Schmelze kann alsdann durch Lösen im Wasser und Einblasen von Luft usw. der Indigo abgeschieden werden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

In 230 Teile völlig wasserfreies Kalinatron werden bei Luftausschluß unter raschem Umrühren 14 Teile metallisches Natrium und 15,6 Teile Indigokarmin, rein, abwechselnd in kleinen Portionen bei 210° eingetragen. Die Temperatur darf dabei nicht zu rasch steigen. Nach $\frac{1}{3}$ stündigem Rühren wird die Schmelze im Wasser gelöst und der Indigo in üblicher Weise mit Luft ausgeblasen.

Beispiel 2.

In 250 Teile Kali-Natrongemisch (1 Mol. + 1 Mol.) werden bei Luftausschluß unter Einhaltung von etwa 220 bis 240° 130 Teile Natriumhydrosulfit 70 prozentig eingetragen, dann 30 Teile Indigokarmin 52 prozentig = 15,6 Teile, rein, zugefügt. Man rührt noch etwa 3 Stunden, löst dann die Schmelze in Wasser auf, filtriert und scheidet den Indigo durch Oxydation ab.

Beispiel 3.

In 250 Teile Kali oder Natron werden bei 260° in einem Rührkessel 50 Teile etwa 60 prozentiges Eisenpulver eingetragen. Nun fügt man 30 Teile Indigokarmin 52 prozentig = 15,6 Teile, rein, zu und hierauf nach und nach weitere 100 Teile Eisenpulver. Dauer der Schmelze 3 bis 4 Stunden. Nach dem bei Ausschluß von Luft erfolgten Lösen der Schmelze in Wasser wird abgesaugt und der Indigo ausgeblasen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indigo bezw. dessen Leukoverbindungen, darin bestehend, daß man Indigosulfosäuren in Gegenwart von reduzierenden Substanzen mit Alkalien erhitzt und die erhaltene Leukoverbindung eventuell nach den gebräuchlichen Methoden in Indigo überführt.

N. 175423. (R. 20873.) KL. 22e. DR. ARNOLD RAHTJEN IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α -Isatinanilid.

Vom 7. März 1905.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 6. August 1906.

Es sind bereits mehrere Verfahren zur Darstellung von Indigo bekannt geworden, die α -Isatinanilid als Ausgangsmaterial verwenden.

Das eine dieser Verfahren, das von isoliertem α -Isatinanilid ausgeht, erfordert sehr große Mengen von Schwefelammonium; das zweite, welches die Isolierung des α -Isatinanilid vermeidet und nach dem man in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff arbeitet, ergibt

schlechtere Ausbeuten und erfordert schließlich doch die Neutralisation der gesamten Säuremenge zwecks Rückgewinnung der abgespaltenen 70 pCt Anilin, zudem erschwert die äußerst voluminöse Form des α -Thioisatins die Arbeit im großen.

Ein nach den angedeuteten Verfahren dargestellter Indigo ist daher nicht in beachtenswerten Mengen im Handel.

Es wurde nun gefunden, daß man α -Isatinanilid in indifferenten Lösungs- oder Suspensionsmitteln durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff quantitativ in Indigo überführen kann, wobei der Zusatz von irgendwelchen Alkalien oder Schwefelalkalien ganz überflüssig ist, wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet. Bei tieferer Temperatur führt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht sofort zum Indigo, sondern zunächst zu Zwischenprodukten, die sich leicht in Indigo überführen lassen.

Die Darstellung dieser Zwischenprodukte, die wahrscheinlich mit α -Thiosatin und seinen Reduktionsprodukten identisch sind, kann in neutraler oder alkalischer Lösung oder Suspension geschehen.

Die Alkalien können jedoch auch nach der Behandlung von α -Isatinanilid mit Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung zugesetzt werden.

Überhaupt gelingt die Umwandlung der Zwischenprodukte, die in neutraler oder alkalischer Lösung oder Suspension erhalten werden, und welche Lösungen oder Suspensionen stets noch Schwefelwasserstoff im Überschuß enthalten, in Indigo äußerst leicht; sie tritt von selbst ein und kann durch Zugabe geeigneter Agentien beschleunigt werden. Es ist nicht erforderlich die Zwischenprodukte zu isolieren. Zudem erhält man das abgespaltene Anilin in bequemer Weise zurück, so daß es sofort wieder zur Darstellung von Thiocarbanilid dienen kann. Das vorliegende Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß es lediglich der Schwefelwasserstoff ist, der eine Umwandlung des α -Isatinanilids in Indigo bewirkt.

Dies war nach den Angaben der Literatur in keiner Weise vorauszusehen. Einmal lassen sich die α -Isatinäther, die von Baeyer mittelst Schwefelammonium in Indigo überführt wurden, mit Schwefelwasserstoff allein nicht in Indigo umwandeln, sodann erwähnt die Patentschrift 131934 in kritischer Würdigung des Verfahrens der Patentschrift 119280 (Schluß, Absatz 2), daß aus α -Isatinanilid nur mittelst des teuren Schwefelammoniums Indigo direkt hergestellt werden könne.

Das vorliegende Verfahren bedeutet daher sowohl in wissenschaftlicher wie auch in technischer Hinsicht einen bedeutenden Fortschritt.

Beispiel 1.

10 Teile α -Isatinanilid werden in 30 bis 40 Teilen Sprit gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff nahezu bis zur Entfärbung eingeleitet.

Es wird mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Luft der Indigo gefällt.

Beispiel 2.

Zunächst wird die Lösung, wie im Beispiel 1 beschrieben, behandelt, worauf der Indigo durch Zugabe von Schwefelsäure, Salpetersäure oder anderen Säuren abgeschieden wird.

Beispiel 3.

Die Lösung von α -Isatinanilid wird nach Beispiel 1 mit Schwefelwasserstoff reduziert und durch Zusatz von Spuren von Ammoniak, Natron, Soda oder ähnlichen alkalisch reagierenden Agentien der Indigo abgeschieden.

Beispiel 4.

In eine siedende Lösung von α -Isatinanilid in Sprit oder Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder ähnlichen geeigneten Lösungsmitteln, oder in wäßrigem Alkohol, wird bis zur Entfärbung Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Es scheidet sich Indigo in kristallinischer Form quantitativ ab.

In außerordentlich feiner Verteilung erhält man den Indigo, wenn man wie folgt verfährt.

Beispiel 5.

In einer wäßrigen Suspension von α -Isatinanilid, die auch schwach alkalisch sein kann, wird bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur etwa bei 25 bis 70° C Schwefelwasserstoff eingeleitet. Unter Abspaltung von Anilin und Abscheidung von Schwefel geht das α -Isatinanilid quantitativ in Indigo über.

Der dem Indigo noch beigemengte Schwefel kann ihm in bekannter Weise entzogen werden.

Dem α -Isatinanilid etwa beigemengtes Isatin geht als Indigrubin in die Lösungsmittel oder kann durch solche vom Indigo getrennt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indigo aus α -Isatinanilid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf α -Isatinanilid in passender, neutraler, oder schwach alkalischer Lösung oder Suspension Schwefelwasserstoff einwirken läßt und zwar:

- a) in der Wärme, so daß sofortige Abscheidung des Indigos erfolgt, oder
- b) bei niedriger Temperatur, worauf man die erhaltenen Zwischenprodukte (α -Thiosatin oder Reduktionsprodukte desselben)
 1. durch Erhitzen, wenn erforderlich, unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff,
 2. durch Oxydationsmittel,
 3. durch Säuren,
 4. durch Alkalien,
 5. durch Behandlung mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln in Gegenwart von Alkalien oder Säuren in Indigo überführt.

No. 184693. (K. 31626.) Kl. 12p. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

**Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung
aus o-Nitromandelsäure.**

Vom 21. März 1906.

Ausgelegt den 7. Januar 1907. — Erteilt den 2. April 1907.

Läßt man auf o-Nitromandelsäure in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lösung Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak einwirken und behandelt alsdann die so erhaltene Reaktionslage mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit Mineralsäuren, so entsteht eine neue Verbindung. Ihre chemische Zusammensetzung ist noch nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt, doch dürfte es sich vermutlich um die Anhydrohydroxylaminomandelsäure handeln. Sie zeigt folgende Eigenschaften: Im warmen Wasser ist sie leicht, im kalten weniger löslich. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert sie in gelblich weißen, derben Kristallen, die bei 162° unscharf unter Bräunung schmelzen. In kalter verdünnter Sodalösung ist der neue Körper leicht löslich, ebenso in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol und Benzol. In chemischer Beziehung ist die Verbindung dadurch charakterisiert, daß sie durch verschiedene Mittel, wie z. B. auch durch Erhitzen für sich leicht in Isatin übergeht.

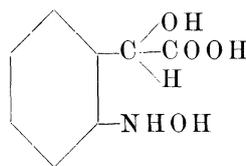
Beispiel:

5 kg o-Nitromandelsäure werden mit 50 l Wasser und 20 l Sodalösung von 19 pCt oder der entsprechenden Menge Ammoniak gelöst. Die Lösung versetzt man mit 2 kg Salmiak und 12 kg Zinkstaub. Es wird nun kräftig gerührt, die Temperatur steigt dann allmählich bis auf 30 bis 35°; sobald die Reaktion nachgelassen und die Reaktionsmasse sich wieder abgekühlt hat, filtriert man ab, wäscht gut aus

und versetzt das Filtrat mit 5 kg Salzsäure von 20° Bé. Aus der völlig klaren, stark sauer reagierenden Lösung scheidet sich dann beim Erkalten die neue Verbindung in derben weißlich gelben Kristallen ab.

In dem Beispiele können die Mengenverhältnisse der einzelnen Mittel, wie auch die Temperatur innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden.

Bei dem vorliegenden Verfahren entsteht vermutlich in erster Phase die Hydroxylaminomandelsäure



welche durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel in eine Anhydrohydroxylaminomandelsäure übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung, darin bestehend, daß man o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lösung reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt alsdann mit Mineralsäuren behandelt.

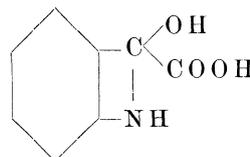
No. 184694. (K. 31627.) Kl. 12p. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Isatin.

Vom 21. März 1906.

Ausgelegt den 27. Dezember 1906. — Erteilt den 2. April 1907.

Durch Patent 184693 ist ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Verbindung aus der o-Nitromandelsäure geschützt. Vermutlich kommt dem neuen Körper folgende Zusammensetzung zu:



Er kann daher als Anhydrohydroxylaminmandelsäure aufgefaßt werden. Schmilzt man diese Verbindung, so erhält man Isatin. Bessere Ausbeuten erzielt man, wenn man die Verbindung mit Mitteln behandelt, welche einerseits wasserentziehend und andererseits umlagernd wirken. Solche Mittel sind z. B. Essigsäureanhydrid oder wäßrige Alkalien.

Beispiel 1.

10 kg der nach dem Beispiel des Patentes 184693 erhaltenen Verbindung werden mit 40 kg Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Man destilliert alsdann etwa die Hälfte des Essigsäureanhydrids ab und verdünnt mit Eiswasser. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt, welches aus gelblichen Nadeln besteht, stellt Acetylisatin vor und kann in der bekannten Weise in Isatin übergeführt werden.

Beispiel 2.

10 kg der nach dem Beispiel des Patentes 184693 erhaltenen Verbindung werden mit 30 l Wasser und einem Überschuß von Soda in Lösung gebracht. Es wird nun erwärmt, wo-

bei die Lösung sich zunächst tiefviolett färbt, aber beim weiteren Erwärmen fast farblos wird. Man versetzt nun unmittelbar oder nach dem Erkalten mit Säuren, worauf sich das Isatin in Form von Kristallen oder eines dicken Breies abscheidet.

Beispiel 3.

10 kg der Anhydrohydroxylaminmandelsäure (Patent 184693) werden mit 100 l Wasser auf 60° erwärmt, mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und auf 80° erwärmt, bis die Masse ganz hellgelb geworden ist. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert, wobei das Isatin ausfällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Isatin, darin bestehend, daß man die aus o-Nitromandelsäure nach dem Verfahren des Patentes 184693 erhaltene Verbindung mit Essigsäureanhydrid oder wäßrigen Alkalien in der Wärme behandelt.

Vergl. auch die Mitteilungen von G. Heller Ber. 33, 2339, der Isatin aus analogen Reduktionsprodukten des o-Nitronitromandelsäurenitril erhielt.

No. 161463. (F. 16375.) KL. 22 e. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo.

Zusatz zum Patente 149989 vom 29. Mai 1902.

Vom 8. Juni 1902.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Aus der Patentschrift 149989 ist ersichtlich, daß sich Indigo, entgegen den Literaturangaben von Erdmann, Journal f. prakt. Chemie, XIX, 358, und von Rahtjen, Patentschrift 128575, auch bei Gegenwart von Wasser bromieren läßt, wenn man in stark halogenwasserstoffsaurer Lösung arbeitet. In weiterer Ausdehnung dieses Verfahrens wurde gefunden, daß die konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren sich auch durch verdünntere Halogenwasserstoffsäuren, also durch verdünntere Chlor-, Brom-, Fluorwasserstoffsäure, ersetzen lassen. Die eigentümliche Wirkung der Mineralsäure, die oxydative Wirkung von Wasser und Brom bei der Einwirkung von Indigo aufzuheben, kommt somit nicht nur in verhältnismäßig konzentrierter wäßriger Lösung, sondern auch noch bei größerer Verdünnung zur Geltung; allerdings macht sich bei immer weiter fortschreitender Verdünnung der Säure mehr und mehr die

oxydative Wirkung von Brom und Wasser, also die Bromisatinbildung geltend, so zwar, daß z. B. mit einer 20prozentigen Salzsäure etwas mehr Bromisatin gebildet wird als mit einer 30prozentigen Salzsäure, daß aber im übrigen immer noch im wesentlichen bromierter Indigo entsteht, vorausgesetzt, daß bei Verwendung der dünneren Säure (auf das Gewicht des Indigos berechnet) weniger von diesen Verdünnungsmitteln angewendet wird; mit anderen Worten, um technisch vorteilhaft zu arbeiten, wählt man die Menge der verdünnten Säuren nicht zu groß.

Beispiel 1.

131 Teile Indigo werden mit etwa 250 Teilen verdünnter, z. B. 28prozentiger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure mit kräftigem Rührwerk verrührt und unter guter Kühlung

allmählich mit 70 — oder je nach dem gewünschten Bromierungsgrad — mehr Teilen Brom versetzt. Wenn alles Brom verschwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen.

Beispiel 2.

131 Teile Indigo in feiner Verteilung werden mit 600 Teilen etwa 30 prozentiger Fluorwasserstoffsäure verrührt. Man läßt sodann bei etwa 10 bis 15° das Brom allmählich und unter Kühlung zulaufen, und zwar je nach dem Grade der gewünschten Bromierung etwa 70 bis 160 Teile Brom. Wenn alles Brom verschwunden ist, wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen.

Das Brom aus der durch den Substitutionsvorgang gebildeten Bromwasserstoffsäure läßt

sich in der im Patent 149989 angegebenen Weise wieder für die Substitution nutzbar machen. Die so hergestellten bromierten Indigos sind identisch mit den nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen Produkten.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patents 149989, darin bestehend, daß man an Stelle von konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren verdünnere Halogenwasserstoffsäuren verwendet mit der Maßgabe, daß man bei zunehmender Verdünnung der Säure deren Menge verringert, um die Bildung von Bromisatin nach Möglichkeit einzuschränken.

A. P. 807782 vom 17. Oktober 1902. Alb. Schmidt (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

PATENTANMELDUNG F. 17182. KL. 22 e.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung bromierter Indigofarbstoffe.

Vom 25. Januar 1903.

Zurückgezogen Januar 1905.

Ausgelegt den 8. September 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung verküppbarer bromierter Indigofarbstoffe durch Bromieren von Indigo bei Ausschluß von Wasser und unter Anwendung eines auf Indigo nicht einwirken-

den Verdünnungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte anwendet, derart, daß keine eigentliche Lösung des Indigo in der Schwefelsäure erfolgt.

No. 165149. (F. 19243.) KL. 22 e. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRUNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen.

Vom 28. August 1904.

Ausgelegt den 27. April 1905. — Erteilt den 28. September 1905.

Es wurde gefunden, daß man aus Indigweiß durch Einwirkung von Chlor unter Verwendung indifferenten Verdünnungsmittel und bei Gegenwart von Chlorüberträgern chlorierte Indigofarbstoffe in guter Ausbeute erhalten kann.

Beispiel:

In etwa 50 l Tetrachlorkohlenstoff werden etwa 0,1 kg Jod gelöst. In diese Lösung werden 4 kg trockenes, reines Indigweiß gebracht und die Flüssigkeit mittelst eines energisch wirkenden Rührers durchgerührt. Unter fort-

währendem raschen Rühren und unter Kühlung wird nun die berechnete, z. B. aus Braunstein und Salzsäure entwickelte, zur Bildung von Dichlorindigo genügende Menge Chlor, z. B. 6 Atome, eingeleitet. Wenn alles Chlor verbraucht ist, wird der entstandene Chlorindigo abfiltriert, mit etwas Chlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet.

An Stelle von Jod können auch andere Überträger, wie z. B. Eisenoxydulsalze, ferner an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff andere indifferente, wasserfreie Verdünnungsmittel verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von chloriertem Indigo, darin bestehend, daß man trockenes Indigoweiß in indifferenten Lösungsmitteln, z. B.

Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert, mit Chlor bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, z. B. Jod, behandelt.

No. 167771. (F. 18688.) Kl. 22 e. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Chlorierung von Indigo und dessen Homologen.

Vom 23. März 1904.

Ausgelegt den 5. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Nach den Angaben von Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie XIX, S. 330 soll Chlor auf trockenen Indigo nicht einwirken. Von anderer Seite ist angegeben worden, daß Chlorindigo erhalten werde, wenn verdichtetes oder verdichtet gewesenes Chlor zur Einwirkung auf trockenen Indigo gebracht wird. Diese Angabe ist, wie festgestellt wurde, unrichtig; es entsteht kein Chlorindigo mit seinen charakteristischen Eigenschaften, sondern es bilden sich wertlose, nicht-färbende Chlorierungsprodukte.

Nach den Angaben der Patentschrift 164384, Kl. 22 e erhält man chlorierten Indigo, wenn man, im Gegensatz zu den vorerwähnten Verfahren, Indigo bei Gegenwart von Wasser und Mineralsäuren chloriert.

Zufolge vorliegender Erfindung wird nun ein trockenes Salz des Indigos, und zwar Hydrochloride oder Sulfate des Indigos, unter Ausschluß von Wasser (zweckmäßig bei Anwesenheit wasserfreier Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Ligroin usw.) möglichst bei Anwesenheit einer überschüssigen wasserfreien Mineralsäure, wie z. B. wasserfreie Salzsäure oder konzentrierte Schwefelsäure, mit Chlor am besten unter Kühlung behandelt.

Beispiel 1.

In einem mit Kühlmantel für Kühllauge und mit Rührvorrichtung versehenen Gefäß wird eine Suspension von fein verteiltem trockenen Indigo, z. B. 262 Teile Indigo oder 276 Teile Tolyindigo in Tetrachlorkohlenstoff oder einem Gemisch von Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff bezw. Nitrobenzol, konzentrierte Schwefelsäure usw., bei niedriger Temperatur mit trockenem Salzsäuregas stark gesättigt, zweckmäßig unter Druck. In den so gebildeten Brei von salzsaurem Indigo bezw. vom Gemisch

von salzsaurem und schwefelsaurem Indigo werden unter Kühlung etwa 71 bis 178 Teile Chlor eingeleitet, bis der gewünschte Chlorierungsgrad (auf Mono- oder Dichlorindigo berechnet) erreicht ist. Das Chlor kann als solches oder mit Luft, Kohlendioxyd usw. verdünnt, mit oder ohne Druck zur Anwendung kommen. Auch können bei dem Verfahren mittelst Chlor und überschüssiger wasserfreier Mineralsäure die üblichen Überträger, welche die Einwirkung des Chlors — besonders bei niedriger Temperatur — erleichtern, zur Anwendung kommen.

Beispiel 2.

1,3 Teile Indigo werden mit etwa 12 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff usw. mittelst Schnellrührers verrührt und allmählich mit 0,5 bis 1 Teil Schwefelsäuremonohydrat versetzt. Man leitet unter fortwährendem Rühren etwa 1,5 Teile (4 Atome) oder, wenn schwächere Chlorierung erwünscht ist, entsprechend weniger Chlor ein, wobei man entweder kühlt oder die Temperatur durch langsames Einleiten des Chlors oder Anwendung von verdünntem Chlor in angemessenen Grenzen, z. B. 0 bis 25°, hält. Der chlorierte Indigo wird durch Absaugen von der Lauge getrennt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigosalze (Hydrochloride, Sulfate) bezw. Salze der Homologen des Indigos unter Ausschluß von Wasser, zweckmäßig unter Anwendung wasserfreier Verdünnungsmittel und bei Anwesenheit überschüssiger trockener Mineralsäure, mit Chlor unter Kühlung bei gewöhnlichem Druck oder unter Druck chloriert.

No. 167830. (F. 18613). KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo.

Vom 5. März 1904.

Ausgelegt den 28. September 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Im Journal für praktische Chemie 19, 358 wird von Erdmann angegeben, daß Chlor auf trockenen Indigo nicht einwirkt. Von anderer Seite ist angegeben worden, daß verdichtetes Chlor wegen seines höher molekularen Zustandes wesentlich reaktionsfähiger sei als das von Erdmann benutzte, nicht verdichtete Chlor, und daß mittelst des ersteren im Indigomolekül ein oder zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden könnten, wenn man bei Abwesenheit von Wasser im übrigen nur die bei Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor gebräuchlichen Methoden anwendet. Diese Angaben haben sich bei der Nachprüfung nicht bestätigt.

Demgegenüber wurde nun aber gefunden, daß sich trockener Indigo sowohl mit in gewöhnlicher Weise (z. B. aus Braunstein und Salzsäure) entwickeltem Chlor und unter gewöhnlichem Druck, wie auch mit Chlor unter erhöhtem Druck in chlorierten Indigo überführen läßt, wenn bei der Chlorierung ein Überträger zugesetzt und in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel gearbeitet wird.

Beispiel:

In etwa 50 l Tetrachlorkohlenstoff werden etwa 0,1 kg Jod gelöst. In diese Lösung werden 4 kg trockener, reiner, künstlicher Indigo gebracht und die Flüssigkeit mittelst eines energisch wirkenden Rührers durchgerührt. Unter fortwährendem energischen Rühren und unter Kühlung mit einer Mischung von Kochsalz und Eis wird nun die berechnete, z. B. aus Braunstein und Salzsäure entwickelte, zur

Bildung von Dichlorindigo genügende Menge Chlor eingeleitet. Wenn alles Chlor verbraucht ist, wird der entstandene Chlorindigo abfiltriert, mit etwas Chlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet.

Man kann auch in der Weise verfahren, daß man Chlor unter Druck auf eine Indigo-Tetrachlorkohlenstoff-Paste unter Zusatz eines Überträgers — je nach der Verdünnung unter mehr oder weniger starker Kühlung, z. B. wesentlich unter 0° — einwirken läßt. An Stelle von Indigobase können auch trockene Indigosalze, z. B. Sulfat, Hydrochlorid, verwendet werden, in letzterem Falle kann auch mit trockenem Salzsäuregas unter Druck gearbeitet werden.

Man erhält so den chlorierten Indigo in Gestalt eines dunkelblauen, in der Regel nicht mehr metallisch glänzenden Pulvers. Das erhaltene Produkt färbt je nach dem Grade der Chlorierung in um so röteren und leuchtenderen Tönen; bei einem Chlorgehalt, der etwa demjenigen des Dichlorindigos entspricht, färbt der chlorierte Indigo sehr ähnlich dem aus m-Chlornitrobenzaldehyd erhältlichen synthetischen Dichlorindigo.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo, darin bestehend, daß man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo oder trockene Indigosalze mit Chlor, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Druck, unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, behandelt.

No. 168683. (F. 19384.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen.

Vom 7. Oktober 1904.

Ausgelegt den 6. November 1905. — Erteilt den 29. Januar 1906.

In dem Sulfurylchlorid wurde ein Mittel gefunden, welches gestattet, auf einfache Weise chlorierte Derivate des Indigos herzustellen.

Zweckmäßig geht man hierbei von trockenem Indigweiß aus. Jedoch läßt sich auch Indigo, wenn auch etwas weniger vorteilhaft, verwenden. Man verfäht hierbei in der Weise, daß man

trockenes Indigweiß oder Indigo, zweckmäßig mit Verdünnungsmitteln zu einem Brei angerührt, unter Umrühren allmählich mit Sulfurylchlorid versetzt, und zwar je nach dem gewünschten Chlorierungsgrad mit weniger oder mit mehr Sulfurylchlorid. Diese Wirkung des Sulfurylchlorids war nicht zu erwarten; denn wie in verschiedenen anderen Fällen erweisen sich hier Chlor und Sulfurylchlorid nicht als Äquivalente, indem z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Indigo in einer Suspension von Tetrachlorkohlenstoff keine als chlorierte Indigos anzusprechenden Produkte entstehen, während dies bei Anwendung von Sulfurylchlorid der Fall ist.

Beispiel 1.

350 Teile Indigweiß (welches zweckmäßig etwas trockenes Hydrosulfit NF enthält) werden mit 2000 Teilen Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen geeigneten indifferenten flüssigen Verdünnungsmittel, wie z. B. Schwefelkohlenstoff usw., verrührt und unter Umrühren mit 675 Teilen Sulfurylchlorid versetzt. Man läßt unter häufigem Umrühren so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Sulfurylchlorid verschwunden ist. Das Chlorierungsprodukt wird durch Absaugen oder Abdestillieren des Lösungsmittels von letzterem getrennt.

Will man ein schwächer chloriertes Produkt herstellen, so verwendet man entsprechend weniger Sulfurylchlorid. Auch kann man das indifferente Lösungsmittel gänzlich weglassen und gasförmiges Sulfurylchlorid zur Anwendung

bringen, und zwar entweder direkt auf Indigweiß oder Indigo oder auf mit festen Verdünnungsmitteln, wie Natriumsulfat, Eisensulfat usw., versetztes Indigweiß oder Indigo. Überträger, wie Jod usw., sind bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids nicht unbedingt erforderlich, können aber zugesetzt werden.

Beispiel 2.

27 Teile Indigo werden in etwa 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff verteilt und z. B. mit 68 Teilen Sulfurylchlorid versetzt. Man läßt so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis alles Sulfurylchlorid verschwunden ist. Das Chlorierungsprodukt wird in üblicher Weise isoliert.

Die so erhaltenen chlorierten Indigos färben je nach dem Grade der Chlorierung röter und klarer als Indigo, und zwar mit ähnlicher Nuance wie die entsprechenden bromierten Produkte.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigweiß oder Indigo mit Sulfurylchlorid behandelt.

Fr. P. 360477 vom 24. Februar 1905. A. P. 812598 vom 28. Februar 1905. Albr. Schmidt und E. Kronholz (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). E. P. 3182 vom 15. Februar 1905.

No. 163280. (B. 32380.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von chloresubstituierten Indigofarbstoffen.

Vom 17. August 1902.

Ausgelegt den 8. Februar 1904. — Erteilt den 24. Juli 1905.

Behandelt man Indigweiß oder dessen Homologe bzw. Analoge in Gegenwart neutraler oder saurer Lösungsmittel mit Brom, so entstehen bromsubstituierte Indigofarbstoffe.

Versucht man, in analoger Weise durch Einwirkung von Chlor auf Indigweiß usw. in Anwesenheit von neutralen Lösungsmitteln, z. B. Wasser, zum Chlorindigo zu gelangen, so beobachtet man, daß die Reaktion nicht in der gewünschten Weise verläuft, sondern zu Zersetzungsprodukten führt.

Es wurde gefunden, daß es dagegen gelingt Chloresubstitutionsprodukte des Indigos usw. darzustellen, wenn man Indigweiß, seine

Homologen oder Analogen in Gegenwart von sauren Lösungsmitteln mit Chlor behandelt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß 1 Molekül Chlor stets zur Oxydation des intermediär gebildeten Chlorindigweiß zum entsprechenden Indigofarbstoff verbraucht wird, so daß zur Bildung von Monochlorindigo mindestens 2 Moleküle Chlor erforderlich sind; zweckmäßig wendet man jedoch einen kleinen Überschuß an, da ein Teil des Chlors sich leicht der Reaktion entzieht.

Das so erhaltene Monochlorderivat scheint nach den bisherigen Untersuchungen identisch zu sein mit dem nach dem Verfahren des

französischen Patentes 323977 vom 25. August 1902 erhaltenen Monochlorindigo.

Bei der Einwirkung größerer Mengen Chlor bilden sich Polychloridderivate von im wesentlichen analogen Eigenschaften wie die des Monochlorindigo. Der anzuwendende Überschuß an Chlor muß um so größer sein, je höher substituierte Derivate man erhalten will, so daß sich aus der verwendeten Menge Chlor kein sicherer Schluß auf den Grad der Substitution ziehen läßt.

Bei der Chlorierung des Indigweiß kann man die intermediäre Bildung von Chlorindigweiß nachweisen. Die Substitution des Indigweiß durch Chlor und die Oxydation zum entsprechenden Indigofarbstoff verlaufen jedoch so rasch hintereinander, daß das Chlorindigweiß in reinem Zustande kaum zu isolieren ist.

Die Darstellung von Bromindigo aus Indigweiß ist in der Patentschrift 145910 beschrieben; aus den dort gemachten Angaben lassen sich jedoch keinerlei Schlüsse auf das vorliegende Verfahren ziehen, da sich Chlor und Brom gegenüber organischen Verbindungen häufig ganz verschieden verhalten und deshalb nicht etwa als selbstverständliche Äquivalente anzusehen sind. Auch speziell gegenüber Indoxylverbindungen verhalten sich Chlor und Brom keineswegs in allen Fällen gleichartig. So gelingt es z. B. nach dem Verfahren des Patentes 131401, Bromindoxyl und Bromindigo darzustellen, dagegen wurde kein Chlorindigo erhalten, worauf in der genannten Patentschrift besonders aufmerksam

gemacht worden ist. Weiterhin ist oben bereits auf das verschiedenartige Verhalten von Chlor und Brom speziell gegenüber Indigweiß hingewiesen.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel:

20 kg Indigweiß werden in stark rauchender Salzsäure suspendiert und 10,9 kg Chlor unter Kühlung eingeleitet. Das entstandene Produkt ist Chlorindigo. Als Zwischenprodukt läßt sich Chlorindigweiß nachweisen.

Der so erhaltene Chlorindigo bildet ein blaues, in Alkohol, Chloroform, Eisessig usw. im Vergleich zu Indigo ziemlich leicht lösliches Pulver. Durch Hydrosulfit und Natronlauge läßt er sich reduzieren und färbt dann die Faser in schönen lebhaften Tönen an. In der Hitze sublimiert er unter partieller Zersetzung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von chloresubstituierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigweiß oder dessen Homologe bzw. Analoge in Gegenwart einer Salzsäure oder Schwefelsäure, welche mindestens 25 pCt Säure enthalten, bei Temperaturen nicht über 20° C mit Chlor behandelt.

Fr. P. 322864 Zusatz vom 12. September 1902.

No. 164384. (B. 32334.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos und seiner Homologen.

Zusatz zum Patente 154338 vom 10. August 1902.

Vom 10. August 1902.

Ausgelegt den 31. Dezember 1903. — Erteilt den 11. September 1905.

Behandelt man Indigo bei Gegenwart von Wasser und Mineralsäuren mit Brom, so entstehen Bromderivate des Indigos.

In der Patentschrift 154338 ist gezeigt worden, daß auch die Homologen des Indigos unter diesen Bedingungen in Bromsubstitutionsprodukte übergeführt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß man auch Chloresubstitutionsprodukte des Indigos sowie seiner Homologen darstellen kann, wenn man diese Körper bei Gegenwart einer wenigstens 35 prozentigen Salzsäure oder einer Schwefelsäure von wenigstens 63° Bé. bei niedriger Temperatur mit Chlor oder chlorentwickelnden

Mitteln behandelt, und daß so technisch wertvolle, bisher aus dem Indigo überhaupt nicht darstellbare Produkte erhalten werden.

Dieses Resultat ist durchaus überraschend, denn nach den Angaben der Literatur (Beilstein, III. Auflage, Bd. II, S. 1619) entstehen aus Indigo durch feuchtes Chlor Oxydations- und Zersetzungsprodukte, nämlich Chlorisatin, Dichlorisatin, Trichloranilin und Trichlorphenol.

Auch aus der Tatsache, daß sich Indigo bei Gegenwart von Wasser und Mineralsäure bromieren läßt, konnte man keinen Schluß auf das Verhalten von Chlor gegenüber Indigo

ziehen, denn wie in dem Patent 131401 gezeigt worden ist, verhält sich Chlor gegenüber Indoxylverbindungen vollständig verschieden von Brom. Dies geht ferner auch daraus hervor, daß man beim Ersatz des Broms durch Chlor in dem Verfahren des Patents 128575 keinen Chlorindigo, sondern Zersetzungsprodukte erhält.

Die nach vorliegendem Verfahren entstehenden Chlorderivate enthalten das Chlor verhältnismäßig fest und daher wohl im Benzolkern gebunden und sind den entsprechenden Bromderivaten des Hauptpatents ähnlich.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

131 kg Indigo werden in eine bei 0° gesättigte Salzsäure eingetragen und darauf 71 kg Chlor eingeleitet.

Das Reaktionsprodukt wird, wie in dem Hauptpatent angegeben, aufgearbeitet. Der erhaltene Farbstoff bildet ein blaues Pulver, welches die Faser in röteren und lebhafteren Tönen anfärbt als gewöhnlicher Indigo. In den üblichen Lösungsmitteln ist dieser Farbstoff viel leichter löslich als der letztere und auch als Bromindigo. In der Hitze sublimiert er.

Beispiel 2.

262 Teile Indigo werden unter Umrühren und Kühlen in 4000 Teile Schwefelsäure von

63° Bé. eingetragen und 100 bis 120 Teile Chlor am besten unter Druck eingeleitet. Man läßt die Temperatur nicht unter 8° sinken. Sobald das Chlor verbraucht ist, wird auf Eis gegossen und filtriert. Bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure, z. B. von 66° Bé., muß zur Vermeidung der Sulfierung sorgfältig gekühlt werden. Auch kann man Gemische von konzentrierter Schwefelsäure mit Salzsäure verwenden.

Beispiel 3.

30 kg o-Tolyindigo werden in rauchender Salzsäure suspendiert und 15 kg Chlor eingeleitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Das entstandene Produkt ist ein blaues Pulver, welches in der Hitze unter partieller Zersetzung sublimiert. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht löslich.

Beispiel 4.

159 kg m-Xylylindigo werden mit rauchender Salzsäure verrührt und unter Kühlung 71 kg Chlor eingeleitet. Das Produkt wird wie oben abgeschieden und gereinigt. Es bildet ein blaues, teilweise sublimierbares Pulver, welches sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht auflöst.

Eigenschaften (im Vergleich zu Indigo).

In	Chlorindigo	Chlor-o-tolylindigo	Chlor-m-xylylindigo
Eisessig	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Chloroform	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Benzol	ziemlich löslich	leicht löslich	leicht löslich
Alkohol	wenig löslich	ziemlich löslich	leicht löslich
Aceton	unlöslich	leicht löslich	leicht löslich
Äther	unlöslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich
Schwefelsäure	gelbgrün, beim Erhitzen blau	blaugrün, beim Erhitzen blau	schmutziggrün, beim Erhitzen blau.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 154338 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle von Brom hier Chlor oder Chlor entwickelnde Mittel in Gegenwart einer wenigstens

35 prozentigen Salzsäure oder einer Schwefelsäure von wenigstens 63° Bé. bei niedriger Temperatur auf Indigo bzw. seine Homologen einwirken läßt.

No. 160817. (B. 36491.) KL. 22e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos.

Vom 24. Februar 1904.

Ausgelegt den 26. Januar 1905. — Erteilt den 17. April 1905.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Indigo in Gegenwart von Wasser und Salzsäure erhält man im Benzolkern substituierten Chlorindigo. Es ist jedoch bisher noch nicht gelungen, Indigo bei Abwesenheit von Wasser im Kern zu chlorieren, so daß gegen Alkali beständige Substitutionsprodukte erhalten werden. Läßt man nach dem Verfahren des Patentes 139838 Chlor auf trockenen Indigo wirken, so erhält man keinen im Benzolkern substituierten Indigo, denn das Reaktionsprodukt verliert sein Chlor beim Umküpen bzw. beim Auskochen mit Natronlauge. Behandelt man trockenen, in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, suspendierten Indigo mit auf dem üblichen Wege entwickeltem Chlor bei gewöhnlichem Druck unter Mitwirkung von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, so erhält man ebenfalls keinen kernchlorierten Indigo, sondern nur chlorhaltige Zersetzungsprodukte, die beim Auskochen mit Natronlauge sich lösen, während gewöhnlicher chlorfreier Indigo zurückbleibt.

Es hat sich nun gezeigt, daß beständige Chlorderivate des Indigos sowie seiner Homologen bei Abwesenheit von Wasser dargestellt werden können, wenn man Chlor auf den in flüssigen Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels, z. B. in Phosphoroxydchlorid oder Sulfurylchlorid, suspendierten Indigo bei An- oder Abwesenheit von Chlorüberträgern, wie z. B. Jod, einwirken läßt.

Beispiel 1.

26,2 Teile Indigo werden in 300 Teilen gut gekühlten Phosphoroxychlorids suspendiert, worauf man unter starker Kühlung 14,2 Teile Chlor einleitet. Man läßt einige Zeit stehen, gießt das Reaktionsprodukt auf Eis oder in gekühltes Ligroin ein, filtriert und wäscht. Zur Entfernung etwaiger Zersetzungsprodukte kocht man das erhaltene Rohprodukt mit Natronlauge aus.

Beispiel 2.

29,2 Teile o-Tolyindigo werden in 300 Teilen gut gekühlten Sulfurylchlorids unter Zugabe von 0,2 Teilen Jod eingetragen, dann werden unter starker Kühlung 7,1 Teile Chlor eingeleitet. Nach beendigter Reaktion destilliert man das Sulfurylchlorid im Vakuum ab und verfährt weiter analog Beispiel 1.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beständiger Chlorderivate des Indigos sowie seiner Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor oder chlorentwickelnde Substanzen auf Indigo oder seine Homologen bei Abwesenheit von Wasser und in Gegenwart der Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels sowie bei An- oder Abwesenheit von Chlorüberträgern einwirken läßt.

No. 162670. (B. 37542.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Chlorderivaten des Indigos sowie seiner Homologen.

Zusatz zum Patente 160817 vom 24. Februar 1904.

Vom 3. Mai 1904.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

In der Patentschrift 160817 ist ein Verfahren zur Darstellung von beständigen Chlorderivaten des Indigos und seiner Homologen beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Chlor oder chlorentwickelnde Substanzen auf Indigo oder seine Homologen bei Abwesenheit von Wasser in Gegenwart von Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels, eventuell auch bei Gegenwart von Chlorüberträgern behandelt.

Es wurde nun gefunden, daß in diesem Verfahren an Stelle der genannten Halogenverbindungen organische Säurechloride, z. B. Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, mit Erfolg verwendet werden können.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

20 Teile Indigo werden in 100 Teilen Acetylchlorid suspendiert, worauf man unter guter Kühlung Chlor im Überschuß einleitet. Das Reaktionsprodukt wird direkt abgesaugt und mit heißer, verdünnter Natronlauge behandelt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des in der Patentschrift 160817 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der Halogenverbindungen des Phosphors und Schwefels organische Säurechloride verwendet.

No. 176617. (B. 40953.) KL. 12 p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiß und dessen Homologen.

Vom 21. September 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Brom- und Chlorindigo sowie deren Homologen lassen sich durch die bekannten Reduktionsmittel in Indigweißverbindungen überführen. Diese Reduktionsmittel haben jedoch den großen Nachteil, den Halogenindigo teilweise zu dem entsprechenden Indigo zu reduzieren, womit natürlich ein erheblicher Verlust an dem wertvollen Halogenindigo verbunden ist.

Es wurde nun gefunden, daß man mit außerordentlicher Leichtigkeit sämtliche Halogenindigos sowie deren Homologen vermittels einer Lösung von Indigweiß oder den Homologen desselben in Natronlauge reduzieren kann. Bei dieser Operation geht Halogenindigo in Lösung, während Indigo ausfällt. Die Operation verläuft nahezu quantitativ. Ein Verlust an Brom bzw. Chlor ist bei diesem Verfahren naturgemäß ausgeschlossen.

Dieser Reaktionsverlauf ist völlig überraschend. Zwar hat man Indigo schon mit Indoxyl bzw. Indoxylsäure reduziert, doch war hieraus nicht zu entnehmen, daß auch das Oxydationsprodukt des Indoxyls, nämlich das Indigweiß, gegenüber gewissen Indigoderi-

vaten noch reduzierende Eigenschaften aufweisen werde.

Beispiel 1.

100 kg einer Indigweißlösung von 20 pCt werden auf 80 bis 100° erwärmt und unter Umrühren 20 kg Bromindigo zugegeben. Nach ungefähr 3 bis 4 Stunden ist die Reaktion vollendet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Indigo ab. Die erhaltene Bromindigolösung kann sofort zum Färben verwendet werden.

Beispiel 2.

50 kg Orthotolyindigweiß werden mit 1000 kg luftfreiem Wasser angerührt und dann mittelst 60 kg einer Natronlauge von 40° Bé. in Lösung gebracht. Man erwärmt auf ungefähr 60 bis 70° und trägt unter fortwährendem Rühren 56 kg Chlororthotolyindigo ein. Nach 2 Stunden wird vom ausgeschiedenen Orthotolyindigo abfiltriert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Halogenindigweiß und dessen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Reduktion der

Halogenindigos Indigweiß oder seine Homologen verwendet.

Fr. P. 358864 vom 25. Oktober 1905. E. P. 21746 vom 25. Oktober 1905.

No. 168301. (F. 19755.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRUNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines grünen Küpenfarbstoffes.

Vom 31. Januar 1905.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß man einen grünen Küpenfarbstoff erhält, wenn man das aus Chloressigsäure und der in der Patentschrift 43524 beschriebenen Dianthranilsäure erhaltliche Diglycin der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft. Die entstehende Schmelze enthält ein Indoxylderivat, das durch Oxydation in einen unlöslichen grünen Farbstoff übergeht. Derselbe läßt sich leicht verküpen und färbt Baumwolle intensiv und echt grün an.

Das Diglycin der genannten Dianthranilsäure kann man z. B. wie folgt herstellen:

31,6 kg dianthranilsaures Natron werden in wenig Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung von 25 kg chloressigsäurem Natron zugegeben. Man erwärmt, bis die Menge des sich bald ausscheidenden gelbbraunlichen Produkts sich nicht mehr vermehrt. Dann saugt man ab und wäscht mit Wasser aus. Den Rückstand übergießt man mit warmem Wasser, setzt Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und dampft die Lösung ein.

Das so erhaltene Glycinsalz kann direkt zur Schmelze verwendet werden. Es enthält noch Dianthranilsäure; hiervon kann man es dadurch befreien, daß man die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes in viel überschüssige Salzsäure einträgt, wobei das Glycin ausfällt, während die Dianthranilsäure in Lösung bleibt. Das Glycin ist ein in Wasser unlösliches

gelbliches Pulver; in Säuren ist es unlöslich; mit Alkali bildet es leicht lösliche Salze.

Zur Darstellung des Küpenfarbstoffs kann man wie folgt verfahren:

20 kg des wie oben erhaltenen Glycinsalzes werden in ein auf etwa 250° erhitztes Gemenge von etwa 20 kg Ätznatron und 20 kg Ätzkali eingetragen und kurze Zeit auf 260 bis 280° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und durch Oxydation, am einfachsten durch Einblasen von Luft, der neue Küpenfarbstoff abgeschieden. Er bildet grüne Flocken, ist in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. In trockener Form bildet er ein grünschwarzes Pulver. Aus der Küpe färbt er Baumwolle sehr echt grün.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes, darin bestehend, daß man das Glycin der Dianthranilsäure der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft.

Fr. P. 360292 vom 9. Dezember 1905. A. P. 823294 vom 21. Dezember 1905. K. Schirmacher (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

No. 177295. (F. 20925.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe.

Vom 19. November 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Vermischt man die alkalischen Lösungen äquimolekularer Menge von Indoxyl, dessen Homologen oder im Indolring karboxylierter Indoxyle mit Oxyhydrochinon, so findet eine Anlagerung oder Kondensation der beiden Komponenten statt, es resultiert die mehr oder minder blaugrün gefärbte Lösung eines Leukokörpers, aus der sich beim Oxydieren kein Indigo mehr abscheidet. Dieser Leukokörper ist sehr oxydabel; schon durch den Sauerstoff der Luft nimmt die Farbe der Lösung an Intensität zu und verwandelt sich bei genügend lang durchgeführter Oxydation von blaugrün über moosgrün zu braun. Die aus der mehr oder minder weit oxydierten Lösung mittelst Säuren abgeschiedenen Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade an und geben beim Nachbehandeln mit Beizen Lacke; ebenso ziehen sie auch auf vorgebeizte Wolle. Besonders die Chromlacke zeichnen sich durch ihre große Echtheit aus.

Beispiel 1.

126 Teile Oxyhydrochinon werden in der 50 bis 100fachen Menge Wasser gelöst und 133 Teile Indoxyl, zweckmäßig in Form einer nach bekannten Verfahren hergestellten Indoxyl-Alkalischmelze zugegeben. Arbeitet man mit reinem Indoxyl, so ist ein Zusatz von etwa 350 Teilen Natronlauge von 40° Bé. erforderlich. Die so entstandene Leukolösung wird unter Rühren durch Einblasen von Luft oxydiert, bis die anfangs blaugrüne Farbe in eine mehr moosgrüne übergegangen ist. Nachdem etwa ausgeschiedene Spuren von Indigo durch Filtrieren entfernt sind, säuert man mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an, filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht ihn mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Säure. Der so dargestellte Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein dunkelrotes bis schwarzes Pulver, äußerst schwer löslich auch in heißem Wasser, löslich mit blauer Farbe beim Erwärmen mit sehr schwach alkalischen Mitteln, wie kohlen-saurem Alkali oder Erdalkali, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetatlösung. Die alkalische Lösung des Farbstoffes verändert sich beim Stehen an der Luft durch weitere Sauerstoffaufnahme, indem die blaue bzw. grüne Farbe in braun übergeht. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade mit blauschwarzen Tönen an,

die beim Nachbehandeln mit Fluorchrom in grünschwarz, mit Bichromat in braun umschlagen. Beim Auffärben auf vorchromierte Wolle werden direkt die grünschwarzen Farbtöne erhalten.

Beispiel 2.

Zu einer Lösung von 126 Teilen Oxyhydrochinon in der 50 bis 100fachen Menge Wasser setzt man 147 Teile Methylindoxyl und 350 Teile Natronlauge von 40° Bé. An Stelle des Methylindoxyl verwendet man zweckmäßig eine aus Tolyglycin nach bekanntem Verfahren hergestellte Indoxylschmelze, wobei der Alkalizusatz wegfällt. Nachdem alles in Lösung gegangen, läßt man unter Rühren und Luftabschluß eine Lösung von 230 bis 240 Teilen Ammoniumpersulfat in Wasser langsam zufließen. Die Aufarbeitung des Farbstoffes ist die gleiche wie in Beispiel 1. Auch in seinen Eigenschaften ist dieser Farbstoff dem dort beschriebenen sehr ähnlich und unterscheidet sich von ihm namentlich durch die grünere Nuance seines Chromlackes.

Beispiel 3.

177 g Indoxylsäure werden in der 30fachen Menge Wasser suspendiert, 126 g Oxyhydrochinon zugegeben; nach Zusatz von 200 g Soda kalz. schickt man unter Rühren einen Strom von etwa 10 Amp. durch die Flüssigkeit, indem man zweckmäßig als Anode eine Eisenelektrode anwendet, bis ungefähr 60 Amp.-Stunden verbraucht sind (etwas mehr als die einem Sauerstoffatom entsprechende Menge). Ein Teil des Farbstoffes hat sich während der Oxydation unter Schäumen und Kohlen-säureentwicklung ausgeschieden. Zweckmäßig bringt man ihn durch Zusatz von Natronlauge in Lösung, filtriert die Lösung und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Säure.

Statt der Eisenelektrode kann man auch andere Metallelektroden, z. B. solche aus Platin verwenden; auch kann man der zu oxydierenden Flüssigkeit Sauerstoffüberträger, wie Ferro-yankalium usw., zusetzen.

Ersetzt man in obigen Beispielen das Oxyhydrochinon durch seine Homologen, z. B. Trioxytoluol oder Trioxyxyllol, so erhält man Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften mit den beschriebenen übereinstimmen.

Das in Beispiel 2 erwähnte Persulfat kann durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden, so z. B. durch unterchlorigsaure und unterbromigsäure Alkali- und Erdalkalisalze, durch Perborate, Perkarbonate usw.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Indoxyl oder dessen Homologe oder im Indolring karboxylierte Indoxyle in alkalischer Lösung auf Oxyhydrochinon oder dessen Homologe einwirken läßt und die so entstehenden Leukokörper der Oxydation unterwirft.

No. 177296. (F. 21000.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe.

Vom 8. Dezember 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

In der Patentschrift 177295 wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Oxyhydrochinon oder dessen Homologen auf Indoxyl oder dessen Homologen in alkalischer Lösung Leukokörper entstehen, welche durch Oxydation in wertvolle, beizenziehende Farbstoffe umgewandelt werden können.

Es wurde nunmehr gefunden, daß man zu den gleichen und analogen Farbstoffen gelangt, wenn man Oxyhydrochinon oder dessen Homologen in Gegenwart von Alkalien auf o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder dessen Homologen und Substitutionsprodukte einwirken läßt. An Stelle dieser Milchsäureketone kann man sich auch der Gemenge der zugehörigen o-Nitrobenzaldehyde und Aceton, welche unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel die Milchsäureketone liefern, bedienen.

Beispiel 1.

209 Teile o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon werden in 10 000 Teilen heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen und Zugabe von 126 Teilen Oxyhydrochinon mit etwa 350 Teilen Natronlauge von 40° Bé. versetzt. Nachdem das Gemisch unter Luftabschluß einige Zeit gestanden hat, entfernt man etwa ausgeschiedene Spuren von Indigo durch Filtrieren, säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an und filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab, den man dann noch zur Entfernung der überschüssigen Säure mit Wasser wäscht. In seinen Eigenschaften stimmt der so dargestellte Farbstoff mit dem in der Patentschrift 177295 unter Beispiel 1 beschriebenen vollständig überein.

Im obigen Beispiel läßt sich das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon durch äquivalente Mengen seiner Homologen, wie o-Nitropiperonylmilchsäuremethylketon, o-Nitrotolylmilchsäuremethylketon usw., oder Substitutionsprodukte, wie o-Nitro-p-bromphenylmilchsäuremethylketon usw., ersetzen. Der Verlauf der Reaktion und die Isolierung der Farbstoffe sind die gleichen wie oben angegeben.

Beispiel 2.

In eine Lösung von 151 Teilen o-Nitrobenzaldehyd in 2000 Teilen Aceton und 2000 Teilen Wasser läßt man unter Rühren und Kühlen langsam so viel verdünnte Natronlauge einlaufen, bis sich eben Indigo abzuschneiden beginnt. Dann gibt man 126 Teile Oxyhydrochinon zu, und wenn dieses in Lösung gegangen, etwa 350 Teile Natronlauge von 40° Bé. Nachdem das Gemisch unter Luftabschluß einige Zeit gestanden hat, verdünnt man mit Wasser, filtriert von der geringen Menge Indigo ab, säuert das Filtrat an, und isoliert den Farbstoff durch Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser.

Ersetzt man in obigen Beispielen das Oxyhydrochinon durch seine Homologen, z. B. Trioxytoluol, Trioxyxytol, so erhält man Farbstoffe, welche in ihren Eigenschaften mit den beschriebenen im wesentlichen übereinstimmen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Farbstoffe der Indigoreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitrophenylmilchsäure-

methylketon oder dessen Homologen oder Substitutionsprodukte, bzw. die Gemenge der entsprechenden o-Nitrobenzaldehyde mit Aceton, welche unter der Einwirkung der von alka-

lischen Kondensationsmitteln die genannten Milchsäureketone liefern, mit Oxyhydrochinon oder dessen Homologen in Gegenwart von Alkalien in Wechselwirkung bringt.

No. 18009/. (G. 19358.) KL. 22 e. DR. B. W. GERLAND IN ACCRINGTON, ENGL.

Verfahren zur Darstellung von löslichem Indigo (Indigodisulfosäure).

Vom 30. Dezember 1903.

Ausgelegt den 1. Mai 1905. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Die Indigodisulfosäure wird bisher in der Weise hergestellt, daß man den Indigo mit einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure, der die theoretisch berechnete Menge um das Zehn- und Mehrfache übertrifft, versetzt und dann längere Zeit bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur stehen läßt. Zur Entfernung des größten Teiles des Schwefelsäureüberschusses wird die Masse in Wasser gelöst, die Indigodisulfosäure ausgezogen und von der Lauge getrennt.

Es ist auch schon bekannt, den Indigo mit kleineren Mengen schwachrauchender Schwefelsäure zu sulfurieren und das Gemisch dann in der eben geschilderten Weise weiter zu verarbeiten. Dagegen war bisher nicht bekannt, daß man durch Erhitzen von Indigo mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure auf Temperaturen von 120 bis 130° zu einem in der Kälte festen, direkt versandt- und verbrauchsfähigen Produkte gelangt, das fast ausschließlich aus Indigodisulfosäure besteht. Dieses Verfahren ist der Gegenstand vorliegender Erfindung.

Beispiel:

100 Gewichtsteile trockener, gereinigter und gepulverter natürlicher oder synthetischer Indigo werden mit 100 bis 105 Gewichtsteilen starker Handelsschwefelsäure kalt oder lauwarm innigst verrührt, und die Mischung unter Rühren langsam auf 120 bis 130° C erhitzt. Die Bildung der Sulfosäure findet unter Wärmeentwicklung statt, so daß die Temperatur auf 140° steigen kann. Die Masse wird dabei sehr steif und beim Erkalten hart. Der so gewonnene „lösliche“ Indigo besteht aus Indigodisulfosäure mit kleinen Mengen Indigomonosulfosäure.

Die Bildung dieser verunreinigenden Säure wird verhindert, und der Indigo vollständig in die Disulfosäure übergeführt, wenn die

Menge der Schwefelsäure etwas vergrößert wird. Man wendet alsdann beispielsweise Mischungen von 100 Gewichtsteilen Indigo mit 150 bis 200 Teilen Schwefelsäure an, verrührt kalt bis lauwarm und erhitzt langsam unter Rühren. Die Masse wird hierauf bei 120 bis 130° infolge der chemischen Reaktion dicker, und die Temperatur steigt noch um 10 bis 15° C. Diese Operation beansprucht dreiviertel bis ein und eine halbe Stunde, sie hat also den Vorzug der Einfachheit und Schnelligkeit in der Ausführung.

Die Schmelze wird beim Erkalten fest und ist leicht zu zerbröckeln; sie kann direkt in Blechdosen, die mit Asphaltlack angestrichen sind, verpackt und versandt werden und hält sich in diesen Dosen unbegrenzte Zeit ohne Schädigung. Der Überschuß an Schwefelsäure, selbst bei der Verwendung von 1,5 bis 2 Teilen auf ein Teil Indigo, ist beim Ausfärben nicht störend, während bei der Verwendung von kleineren Mengen Schwefelsäure dem Färbebad etwas von dieser Säure zuzusetzen ist. Um die Schmelze trocken zu erhalten, kann ihr Natriumsulfat oder ein anderes Salz, das Wasser und Schwefelsäure bindet, zugesetzt werden.

Das Produkt kann leicht von bestimmtem Gehalt an Indigodisulfosäure erhalten werden. Seine Lösung färbt in reinem Tone gleichmäßig bis zur Erschöpfung. Der Verlust an Indigo, wenn solcher bei dieser Behandlung überhaupt vorkommt, ist sehr gering.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines festen, vollkommen löslichen und unmittelbar verwendbaren Produktes aus Indigo und Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Indigo mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch auf 120 bis 130° C erhitzt wird.

No. 156829. (U. 2394.) KL. 22 e. DR. GUSTAV ULLMANN IN AACHEN.

Verfahren zum Reinigen von Indigo.

Vom 17. November 1903.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 24. Oktober 1904.

Es ist bekannt, daß man aus Indigo das in ihm enthaltene einzig wertvolle Indigotin dadurch rein darstellen kann, daß man den Indigo mit Essigschwefelsäure, das ist einem Gemisch aus konzentrierter Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure, kocht, dadurch nur das Indigotin als Indigotinsulfat in Lösung bringt, dieses von den ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und im Filtrat z. B. durch viel Wasser das Indigotinsulfat in Indigo und Schwefelsäure zurückspaltet. Zu dieser Extraktion sind aber verhältnismäßig große Mengen der genannten Chemikalien erforderlich, und bei deren hohem Preis ist an eine Benutzung dieses Verfahrens zur Raffination von Indigo in großem Maßstabe nur dann zu denken, wenn es gelingt, die Chemikalien wieder in irgendeiner Form zurückzugewinnen.

Nun ist ein Abdestillieren der Essigsäure nach der Dissoziation durch viel Wasser ganz wertlos, ihrer dadurch bedingten Verdünnung wegen, wie überhaupt auch nur dann keine Entwertung der Essigsäure eintreten kann, wenn sie in derselben Konzentration, wie sie zur Bildung des Indigotinsulfates erforderlich ist, wiedergewonnen wird. Doch ist ein direktes Abdestillieren der Essigsäure aus dem Eisessig-indigotinsulfatschwefelsäuregemisch nicht durchführbar, da beim Abdestillieren der Essigsäure sich die Schwefelsäure konzentriert und dadurch schließlich daß Indigotinsulfat in Indigotinsulfosäure überführen würde, welche, wie bekannt, nicht mehr in Indigotin und Schwefelsäure rückspaltbar ist.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es nun, erstens den Eisessig aus dem genannten Gemisch und zweitens auch die Schwefelsäure in einer verwendbaren Form mit höchster Ausbeute zurückzugewinnen und jede Sulfierung des Indigotins zu verhindern. Das Verfahren besteht darin, daß man die Schwefelsäure im Gemisch zu Bisulfat abstumpft, und zwar derart, daß dabei weder Wasser zugeführt wird, noch auch sich Wasser chemisch bildet. Dies wird bewirkt, indem man z. B. ein entwässertes Sulfat oder Acetat usw. in die Mischung einführt, welches sich mit der Schwefelsäure zu Bisulfat umsetzt. Dadurch bleibt die Essigsäure unverdünnt.

Bedingung dafür, daß man nun die Essigsäure direkt und unverdünnt aus dem Gemisch abdestillieren kann, also Bedingung für die Ausführbarkeit des Verfahrens ist nun, daß das Bisulfat nicht auch sulfierend wirkt.

Die sulfierende Kraft des Bisulfats (und überhaupt der Polysulfate) ist ja z. B. aus den Patentschriften 113784 und 77311 bereits bekannt. Viel wichtiger für den vorliegenden Fall ist aber die Beobachtung, daß Bisulfat bei einer nur um wenig höheren Temperatur als der Destillationstemperatur Indigotin bei Gegenwart von Eisessig und bei Anwendung der auch für das Verfahren geltenden Mengenverhältnisse glatt sulfiert.

Es ist daher eine ebenso neue wie für die Ausführbarkeit des neuen Verfahrens ungewein wesentliche Tatsache, daß bei der Destillationstemperatur des Eisessigs Sulfierung nicht eintritt, obgleich diese Gefahr hier um so mehr drohte, da das Indigotinsulfat eine sehr labile Zwischenstufe des Indigotins zu den Indigotinsulfosäuren darstellt und die Bedingungen zur Sulfierung durch die hohe angewendete Temperatur und durch die Konzentration günstige sind.

Man kann also die Essigsäure direkt unverdünnt auf die übliche Weise aus dem Gemisch abdestillieren, das gebildete Bisulfat durch Waschen von zurückbleibendem Indigotin trennen und aus dem Waschwasser z. B. durch Kristallisieren gewinnen.

Die Ausführung des Verfahrens sei an den folgenden zwei Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1.

Man löst 4 kg Indigo in 10 Schwefelsäure und 40 kg Essigsäure in bekannter Weise auf und filtriert die Lösung des gebildeten Indigotinsulfats ab. In das Filtrat trägt man 14,5 kg entwässertes Glaubersalz ein. Dann wird die Essigsäure abdestilliert und aus dem zurückbleibenden Indigotin-bisulfatgemisch das Bisulfat durch wenig Wasser weggelöst und durch Auskristallisieren gewonnen.

Beispiel 2.

Man verfährt wie bei 1 angegeben, nur werden statt des schwefelsauren Natriums 8,5 kg entwässertes Natriumacetat zugegeben, die sich mit der Schwefelsäure ebenfalls zu Natriumbisulfat und dann zu Essigsäure umsetzen, welche mit der schon vorhandenen Essigsäure übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Reinigen von Indigo; dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise erzeugte Lösung von Indigo in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essig-

säure mit solchen Salzen versetzt, welche die Schwefelsäure in Bisulfat überführen, daß man hierauf die Essigsäure abdestilliert und den Destillationsrückstand durch Behandlung mit Wasser in Indigotin und Bisulfat zerlegt.

No. 179351. (B. 41790.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo.

Zusatz zum Patente 148114 vom 12. März 1903.

Vom 24. Dezember 1905.

Ausgelegt den 6. August 1906. — Erteilt den 5. November 1906.

In der Patentschrift 148114 ist ein Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man denselben auf höhere, aber noch unterhalb des Sublimations- bzw. Zersetzungspunktes des Indigos liegende Temperaturen erhitzt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß trockener Indigo verwendet wird und daß dieser Neigung zeigt, beim Erhitzen in die kristallinische, für Färbereizwecke ungeeignete Form überzugehen, was in gewissen Fällen eine Nachbehandlung des erhitzten Produktes, z. B. nach Patent 121450, erforderlich macht.

Es wurde nun gefunden, daß eine völlige Entfernung der in dem Hauptpatent erwähnten roten Begleitkörper ohne Änderung des Aussehens, der Korngröße und der leichten Künbarkeit des Indigos auch gelingt, wenn man ihn in feuchter Form als fertige Teigware oder in Form feuchter Preßkuchen auf Temperaturen von 150° C und darüber erhitzt. Die Dauer des Erhitzens richtet sich nach der Temperatur und ist um so kürzer, je höher diese gewählt wird. Der Indigo behält bei dieser Behandlung seine Eigenschaften unver-

ändert bei und ist auch nach dem Erhitzen sofort zur Verwendung in der Küpe geeignet.

Beispiel:

Ein Autoklav wird mit Indigoteig von 20 pCt Reingehalt besetzt und 2 Stunden auf 200° C erhitzt. Nach dem Erkalten erweist sich der Indigo als völlig frei von roten Begleitkörpern, wie sich z. B. durch Abkochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure ergibt.

Statt Teigware kann ebenso ein hochprozentiger feuchter Preßkuchen verwendet werden und statt 2 Stunden auf 200° C kann die Temperatur ohne Änderung des Effektes etwa 5 Stunden auf 175° C oder 10 Stunden auf 150° C gehalten werden.

Patent-Anspruch:

Abänderungen des durch Patent 148114 geschützten Verfahrens zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo, darin bestehend, daß man an Stelle trockenen Indigos hier Indigo in feuchtem Zustande anwendet und diesen auf Temperaturen von 150° C und darüber erhitzt.

No. 158625. (B. 35524.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung neuer Verbindungen von Indigofarbstoffen.

Vom 27. Oktober 1903.

Ausgelegt den 28. Juli 1904. — Erteilt den 16. Januar 1905.

Man hat zwar bereits häufig Alkalien auf Indigo einwirken lassen (vergl. die Zusammenstellung von W. Hentschel, Journ. für

praktische Chemie N. F. 60, 580), aber stets nur zum Zweck der Darstellung von Produkten einer tiefer greifenden Umwandlung,

wie Anthranilsäure, Anilin, Indoxyl, Chrysanilsäure. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, Additionsprodukte von Alkali an Indoxyl herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß Indigo, seine Homologen und Analogen unter geeigneten Bedingungen befähigt sind, mit Alkalien, Erdalkalien oder Alkoholaten bisher unbekannte Verbindungen von ganz eigenartigem Charakter zu bilden.

Dieselben werden u. a. erhalten, wenn man die Indigofarbstoffe mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von Alkalien, Erdalkalien oder mit alkoholischen Lösungen von Alkoholaten bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme behandelt. Sie stellen in trockenem Zustand grünliche, beständige Pulver dar, welche in Alkohol sehr wenig löslich sind, beim Erhitzen Indigodämpfe ausstoßen und durch Wasser in den betreffenden Indigofarbstoff und Alkali bzw. Erdalkalihydroxyd gespalten werden. Gegenüber Lauge sind sie dagegen beständig und werden in der Kälte selbst durch verhältnismäßig verdünnte Alkalien, z. B. Natronlauge von 20 bis 25° Bé., nicht wieder in Indigo zurückverwandelt.

Die neuen Verbindungen ermöglichen die betreffenden Indigofarbstoffe in fein verteilter, für die Verwendung in der Gärungsküpe besonders geeigneter Form wieder abzuscheiden. Außerdem lassen sie sich mit besonderem Vorteil infolge ihrer Löslichkeit und Alkalibeständigkeit direkt zum Färben von Seife benutzen (vergl. hierzu betreffend der seitherigen Methode Bolley-Deite, Chem. Technologie, Seifen usw. 1867, S. 51).

Beispiel 1.

100 Teile Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 800 Teilen Alkohol, in welchem 33 Teile Natrium gelöst wurden, gut durchgeschüttelt, bis die blaue Farbe des Indigos verschwunden ist und die Mischung dunkelgrün erscheint. Man saugt ab, wäscht mit etwas Alkohol nach und trocknet.

In vorstehendem Beispiel kann der Indigo durch seine Homologen und das Natrium durch die äquivalente Menge Kalium oder Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd ersetzt werden.

Beispiel 2.

100 Teile Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 30 Teilen Ätznatron 96 pCt und 40 Teilen Alkohol in einer Kugelmühle so lange gut gemahlen, bis die Farbe der Mischung

nicht mehr blau, sondern dunkelgrün ist. Das Pulver ist direkt weiter verwendbar.

Beispiel 3.

100 Teile Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 150 Teilen stark konzentrierter wäßriger Natronlauge, z. B. von 48° Bé., zu einer homogenen Paste vermahlen und diese unter Rühren kurze Zeit auf 60 bis 70° erhitzt, bis die Paste gleichmäßig dunkelgrün geworden ist. Je konzentrierter die Lauge ist, um so niedriger ist die erforderliche Temperatur und um so kürzer die Reaktionsdauer. Verdünntere Alkalien, z. B. Natronlauge von 40° Bé., erfordern höhere Temperaturen und längere Einwirkungsdauer, wodurch leicht eine teilweise Zerstörung des Indigos herbeigeführt werden kann.

Beispiel 4.

100 Teile Indigo rein B. A. S. F. in Pulver werden mit 75 Teilen entwässertem Baryumhydroxyd innig vermahlen, die Mischung mit 80 Teilen gut entwässertem Alkohol angeteigt und auf etwa 70° erwärmt, bis die Masse eine grüne Farbe angenommen hat. Nach dem Abtreiben des Alkohols, am besten im Vakuum, wird die neue Verbindung in trockenem Zustand erhalten.

Beispiel 5.

100 Teile p-Tolyindigo werden in 800 Teilen Alkohol, in welchen 40 Teile Ätznatron gelöst wurden, suspendiert. Das Ganze wird auf etwa 40° erwärmt und unter Rühren so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die blaue Farbe völlig in dunkelgrün übergegangen ist.

In gleicher Weise lassen sich die am Stickstoff substituierten Analogen des Indigos in grüne Verbindungen überführen, wenn man bei der Reaktion die Luft ausschließt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung mit Wasser leicht dissozierender Verbindungen von Indigofarbstoffen mit Alkalien und Erdalkalien, darin bestehend, daß man die Indigofarbstoffe mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen von Alkalien, Erdalkalien oder mit alkoholischen Lösungen von Alkoholaten bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme zusammenbringt.

Fr. P. 360447 vom 8. Dezember 1905. Vergl. A. Binz, Zeitschr. f. ang. Chem. 19, 1415.

No. 170978. (B. 40064.) KL. 8 m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Indigo.

Vom 25. Mai 1905.

Ausgelegt den 4. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Wird Indigo in der Wärme aus alkalischen Indigoleukolösungen mit Luft ausgeblasen, so hat er die Neigung, in fein kristallinischer Form auszufallen, was in manchen Fällen für seine direkte Verwendung ein Nachteil ist. Um ein derartiges Produkt z. B. für die Verwendung in der Gärungsküpe brauchbar zu machen, muß der Farbstoff zunächst durch eine Nachbehandlung, etwa gemäß dem Verfahren des Patents 121450 durch Behandlung mit Schwefelsäure und Wiederzersetzung des entstandenen Sulfats, in eine geeignete Form übergeführt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man direkt zu einem äußerst fein verteilten, für alle Zwecke verwendbaren Produkte gelangt, wenn man den alkalischen Lösungen der Indigoleukoverbindungen vor dem Ausblasen geringe Mengen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren oder Harzsäuren oder ihrer alkalilöslichen Salzen zusetzt, so daß die Oxydation in Anwesenheit irgendeiner Seife vor sich geht. Dieser Zusatz führt auch noch den Vorteil mit sich, daß die Oxydation der Indigoleukoverbindung wesentlich rascher erfolgt als bei der üblichen Arbeitsweise.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 100 Teilen Indoxylsäure in 2500 Teilen Wasser und der erforderlichen Menge Natronlauge wird mit einer Lösung von 10 Teilen Schmierseife versetzt und kochend heiß durch einem Luftstrom oxydiert.

An Stelle der Schmierseife kann mit demselben Erfolg jedes andere Alkalisalz der Fettsäure- oder Ölsäurereihe oder einer Harzsäure verwendet werden, z. B. der Palmitinsäure, Leinölsäure, Erukasäure, Rizinusölsäure usw.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 100 Teilen Indigweiß in der nötigen Menge Alkali und 7000 Teilen Wasser wird unter Zusatz von 30 Teilen Türkischrotöl, gelöst in Wasser, durch einen kräftigen Luftstrom kalt ausgeblasen. Der erhaltene Indigo ist in derartig feiner Verteilung, daß er durch die Filter geht und erst nach Art des kolloidalen Indigos durch Zusatz von Kochsalz gefällt und filtrierfähig gemacht werden muß.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von fein verteiltem, für alle Zwecke unmittelbar verwendbarem Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Lösungen der Indigoleukoverbindungen bei Gegenwart von fettsauren oder harzsauren Salzen oxydiert.

Fr. P. 361589 vom 20. Juni 1905. A. P. 820869 vom 4. Dezember 1905. A. Holt (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 12854 vom 21. Juni 1905.

No. 178842. (B. 41564.) KL. 22 e. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen.

Vom 30. November 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Bekanntlich kann sich synthetischer Indigo bei seiner Darstellung so großkristallinisch ausscheiden, daß seine Löslichkeit in der Küpe beeinträchtigt ist. Ein derartiger Indigo bedurfte daher, sofern er nicht zur Verwendung in der kräftig wirkenden Hydrosulfitküpe, sondern für die Gärungsküpe bestimmt war, zweckmäßig einer besonderen mechanischen

oder der im Patent 121450 beschriebenen Vorbereitung.

Es wurde nun gefunden, daß man direkt zu sehr fein verteilten, dunkelblauen und in jeder Art von Küpen leicht löslichen Indigofarbstoffen gelangt, wenn man die Oxydation der Indigoleukoverbindungen irgendwelcher Herkunft in Lösungen vornimmt, welche nicht

zu geringe Mengen von Salzen enthalten. Zweckmäßig werden hierfür solche Salze gewählt, welche sich mit dem zur Indigobildung erforderlichen Alkali nicht umsetzen. Als solche Salze seien genannt Chlorkalium, Chlor-natrium, Natrium- und Kaliumkarbonat, Natriumsulfat usw. Der Oxydationsverlauf an sich wird durch den Salzzusatz in keiner Weise verändert, ebensowenig der Reinheitsgrad des ausfallenden Indigos. Die Oxydationsdauer wird entsprechend der Konzentration der Salzlösungen verzögert. Diese Konzentration wird zweckmäßig so gewählt, daß die auszublase Lösung der Indigoleukverbindungen wenigstens 5° Bé. mehr zeigt als die gleiche Lösung ohne Salzzusatz, andererseits aber durch die Salze keine völlige Ausfällung der Indigoleukverbindungen bei der gewählten Oxydationstemperatur stattfindet.

Selbstverständlich läßt sich auf diese Weise auch der natürliche Indigo in eine leicht lösliche Form überführen.

Nach dem Verfahren des Patents 149638 werden den durch Einwirkung von Alkali-amiden auf Phenylglycin und seinen Abkömmlingen erhältlichen Leukoschmelzen, zum Zwecke der Vermeidung der Bildung von roten Nebenprodukten, beim Ausblasen Alkalinitrate zugesetzt. Dieser Zusatz ist jedoch so gering bemessen, daß der Indigo dadurch nicht in feinerer bzw. leichtlöslicherer Form als ohne denselben ausgeschieden wird.

Beispiel:

In 30 l kochendem Wasser werden 3 kg der z. B. nach Patent 85071 erhaltenen Schmelze gelöst (Lösung von 9° Bé.), alsdann 3 kg Soda, kalziniert, hinzugefügt, so daß die Lösung 17° Bé. zeigt und der Indigo in üblicher Weise durch Oxydation mit Luft abgeschieden. Der erhaltene Indigo ist tiefdunkelblau und leicht löslich in der Küpe.

Statt der nach dem Verfahren des Patents 85071 erhältlichen Schmelze können andere Indigoleukverbindungen sowie Homologen derselben verwendet werden; ferner läßt sich die Soda, deren Menge erheblich variiert werden kann, ganz oder teilweise durch andere Salze, z. B. Kochsalz, Natriumsulfat usw., ersetzen, ohne daß der Effekt geändert wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indigo-farbstoffen aus ihren Leukverbindungen, darin bestehend, daß man die letzteren in wäßriger Lösung bei Gegenwart solcher Mengen von Salzen — mit Ausnahme der fettsauren oder harzsauren Salze — durch Luft oder Sauerstoff oxydiert, daß die erhaltenen Indigofarbstoffe in einer jeden Art von Küpe leicht löslich sind.

No. 168395. (B. 36145.) Kl. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, für die Gärungsküpe unmittelbar verwendbaren Indigopaste.

Vom 14. Januar 1904.

Ausgelegt den 24. Oktober 1904. — Erteilt den 2. Januar 1906.

Der rohe Naturindigo enthält bekanntlich Beimengungen, welche beim Anrühren des Farbstoffs mit Wasser unter geeigneten Umständen in Gärung geraten und den Indigo reduzieren. Das rohe Naturprodukt kann daher in der kalten Gärungsküpe, wie sie in vielen überseeischen Ländern gebräuchlich ist, ohne weiteren Zusatz von Gärungsmitteln verwendet werden. Es erfordert indessen vor dem Gebrauch noch eine sorgfältige nasse Mahlung.

Wenn man dem künstlichen Indigo oder den hochprozentigen Sorten von Naturindigo gewisse Substanzen beimischt, wie Mehl, Kleie, Waid, Syrup, Stärke u. dgl. (vergl. z. B. die Patentschrift 147162), so erhält man zwar ein

gärungsfähiges Produkt. Dieses läßt sich indessen nicht ohne weiteres verwenden, sondern muß vor dem Gebrauch erst noch angeteigt werden. Außerdem ist es bei der Fabrikation eines derartigen Produkts erforderlich, den Indigo selbst einem besonderen Trocknungsprozeß mit nachfolgendem Mahlen zu unterwerfen.

Die in der gekennzeichneten Art hergestellten Mischungen besitzen nun zwar in trockener Form eine genügende Haltbarkeit, in feuchtem Zustand dagegen, also insbesondere in Pastenform, erleiden sie während des Transports oder Lagerns innerhalb kurzer Zeit eine tiefgehende Veränderung, indem Schimmel-

bildung bezw. Fäulnis auftritt, die ihrerseits eine Zerstörung des Farbstoffs zur Folge hat. Es war also bisher unmöglich, ein Produkt in den Handel zu bringen, welches ohne vorheriges Mahlen bezw. Anteigen für die verschiedenen Arten der kalten Gärungsküpe gebrauchsfertig ist.

Versuche, Indigopasten, welche mit den genannten Ingredienzen hergestellt sind, durch Zusatz antiseptisch wirkender Mittel, wie Phenol, Salizylsäure, Formaldehyd, fluorwasserstoffsaurer Salze usw., haltbar zu machen, führten bei Anwendung genügender Mengen dieser Mittel zwar zu einer haltbaren Paste, diese erwies sich jedoch in der Färberei als nicht verwendbar, da die genannten Mittel zugleich auch die Gärung in der Färbeküpe beeinträchtigen bezw. verhindern.

Es wurde nun in den alkalisch wirkenden Substanzen ein Mittel gefunden, welches die in Frage stehenden Pasten zu konservieren gestattet, und zwar unter bestimmten Bedingungen derart, daß die Gärungsfähigkeit bei Verwendung der Paste nicht gehemmt wird. Fügt man nämlich einer in der oben angegebenen Weise zusammengesetzten Indigopaste gerade soviel einer alkalischen Substanz zu, als zur vollkommenen Konservierung der Paste notwendig ist, so wird ihre Gärungsfähigkeit in der Küpe nicht schädlich beeinflußt. Die Menge des Alkalis kann sogar noch über das für eine ausreichende Konservierung nötige Minimum gesteigert werden, ohne daß sich hieraus Nachteile für die spätere Gärungsfähigkeit der Paste ergeben, was durch Versuche leicht festzustellen ist. Die Mengen des Alkalis, welche zu einer Konservierung der gedachten Art notwendig bezw. zulässig sind, lassen sich auf Grund der dargelegten Verhältnisse empirisch leicht ermitteln.

Dieses spezifische Verhalten der mit Alkali versetzten Indigopasten der besprochenen Zusammensetzung ist um so überraschender, als die in Betracht kommenden Gärungsküpenarten

gegen Alkalien sehr empfindlich sind. Offenbar ist also die beschriebene Unschädlichkeit dieses Alkalizusatzes für die Küpe wenigstens teilweise auf eine Wechselwirkung zwischen dem Alkali und den übrigen Bestandteilen der genannten Pasten zurückzuführen. Außerdem ist auch die Tatsache völlig neu, daß Indigopasten, denen die gebräuchlichen KÜpengärungsmittel zugesetzt sind, sich überhaupt durch Zusatz von alkalisch wirkenden Substanzen konservieren lassen. Als besonders geeignet für den vorliegenden Zweck hat sich Ätzkalk erwiesen.

Die Herstellung einer 20 prozentigen Indigopaste nach dem vorliegenden Verfahren sei durch folgendes Beispiel erläutert:

Beispiel:

200 Teile Indigo rein in Pulver (bezw. 444 Teile eines Indigopreßkuchens von 45 pCt) werden mit 100 Teilen Kleie, 100 Teilen Weizenmehl, 50 Teilen Syrup und 10 Teilen Ätzkalk auf geeignete Weise innig gemischt und mit 540 (bezw. 296) Teilen Wasser zu einer gleichmäßigen Paste angerührt.

Bei Abänderung der in obigem Beispiel gewählten Mengenverhältnisse der Gärungsmittel oder bei Verwendung anderer Gärungsmittel wird auch die Anwendung entsprechend anderer Mengen an Alkalien, Erdalkalien oder dergleichen notwendig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer dauernd haltbaren, ohne weitere Zusätze direkt zur Führung der Gärungsküpen verwendbaren Indigopaste, dadurch gekennzeichnet, daß man Indigo mit den gebräuchlichen KÜpengärungsmitteln und alkalisch wirkenden Substanzen, wie Alkalien und Erdalkalien, anteigt.

E. P. 1954 vom 25. Februar 1907.

No. 167423. Kl. 12g.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.

Vom 12. November 1904.

Manche Substanzen, besonders sehr feinpulverige, werden sehr schwer vom Wasser benetzt, und diese Eigenschaft ist sehr lästig, wenn solche Körper in Wasser oder wäßrigen Lösungen gelöst werden sollen. Sie schwimmen

auf der Oberfläche der Lösungsmittel und lösen sich erst, wenn sie durch starkes, langandauerndes Rühren benetzt worden sind.

Wir haben nun gefunden, daß derartige schwer benetzbare Körper sich sofort benetzen,

wenn man ihnen vor dem Übergießen mit Wasser Seifenpulver zusetzt. Dieser Zusatz braucht nur ein sehr geringer zu sein und beträgt je nach der Natur der Substanz $\frac{1}{2}$ bis 3 pCt.

Daß Seifenlösungen leichter benetzen als Wasser, ist bekannt. Beim Färben von Baumwolle werden deshalb dem Färbegut oft Seife oder ähnliche Substanzen, wie Türkischrotöl, zugesetzt, damit die Flotte die im rohen Zustande sich schwer netzende Baumwolle rasch und gleichmäßig durchdringt.

Bei pulverförmigen Substanzen aber, die sich schwer netzen, wirkt ein Zusatz von Seife zum Wasser sehr wenig oder gar nicht. Die Wirkung wird in jedem Falle weit übertroffen durch Zusammenreiben trockener Seife mit dem Pulver.

Beispiel 1.

Schwefelblumen (sublimierter Schwefel) werden mit $\frac{1}{2}$ pCt ihres Gewichtes trockener Seife verrieben. Das Gemisch netzt sich sofort beim Übergießen mit Wasser.

Beispiel 2.

Bärlappsamen (Sporen von *Lycopodium clavatum*) werden mit $2\frac{1}{2}$ pCt Seife verrieben. Das Pulver netzt sich beim Übergießen mit

heißem Wasser und Umrühren sehr rasch, während das reine Pulver überhaupt kaum zum Benetzen zu bringen ist.

Beispiel 3.

Indigo rein in Teig wird mit 1 pCt Seife vom Trockengewicht des Farbstoffes eingetrocknet und fein gemahlen. Das Pulver netzt sich beim Übergießen mit kochendem Wasser fast augenblicklich. Reduktionsmittel, wie Glukose und Natronlauge oder Hydrosulfite, lösen es rasch auf. Indigo rein in Pulver netzt sich dagegen sehr langsam und wird deshalb auch nur langsam von Reduktionsmitteln angegriffen.

In analoger Weise wird verfahren, um andere pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.

Patent-Anspruch:

Verfahren, solche pulverförmigen Substanzen organischer oder anorganischer Natur, die vom Wasser schwer benetzt werden, leicht benetzbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffende Substanz vor dem Benetzen mit Seifenpulver auf das innigste vermischt wird.

E. P. 12955 vom 22. Juni 1905. Fr. P. 353440.

No. 167424. Kl. 12g.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.

Zusatz zum Patente 167423 vom 12. November 1904.

Vom 17. März 1905.

In der Patentschrift 167423 ist ein Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen, beschrieben, welches darin besteht, daß derartige Substanzen, gleichgültig ob sie organischer oder anorganischer Natur sind, mit Seifenpulver unter möglichst feiner Verteilung sehr innig vermischt werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß es namentlich für die Ausführung in größerem Maßstabe noch vorteilhafter ist und eine noch innigere Vermischung herbeiführt, wenn man nicht fertig bereitete Seife in Anwendung bringt, sondern dieselbe erst beim Mischen entstehen läßt. Dies bewirkt man dadurch, daß z. B. das leicht benetzbar zu machende trockene, pulverförmige Material unter Zusatz trockener Soda fein gemahlen und dann mit der entsprechenden Menge

von flüssiger Ölsäure nochmals vermahlen wird; verfährt man auf diese Weise, so ist es möglich, selbst bei Verarbeitung sehr großer Mengen, die für den Erfolg des Verfahrens notwendige sehr innige Vermischung von Seifenteilchen mit dem Pulver zu erzielen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 167423 geschätzten Verfahrens, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen organischer oder anorganischer Natur leicht benetzbar zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer innigeren Vermischung der betreffenden Substanz mit der Seife diese nicht als solche verwendet, sondern erst im Laufe des Verfahrens erzeugt wird.

No. 174127. (F. 20343.) Kl. 8m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen oder pastenförmigen Indigweiß-Präparaten.

Vom 22. Juni 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Die von der Erfinderin in den Handel gebrachten Küpen (I für Wolle, II für Baumwolle) enthalten 20 pCt Indigweiß. Für das Ausland wäre der Zoll-, Fracht- und Packungsverhältnisse wegen die Herstellung konzentrierter Küpen erwünscht. Dies gelingt jedoch nicht ohne weiteres; verrührt man Indigweißpreßkuchen, sei es, wie er aus der Presse kommt, sei es, daß er noch weiter hydraulisch gepreßt ist, mit 2 Molekülen einer konzentrierten Alkalihydrat- (z. B. Ätznatron-) Lösung — das ist die zur Absättigung der beiden im Indigweiß durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome erforderliche Menge —, so erhält man, besonders nach einigem Stehen, eine dicke steife, nicht mehr flüssige Paste.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß bei bestimmten Mengen Alkalihydrat dies nicht eintritt, daß nämlich in überraschender Weise gerade die sauren Salze des Indigweißes, in denen nur das eine Wasserstoffatom durch Alkalimetall vertreten ist, die leichtlöslichen sind, während die eigentlichen normalen Salze sich als viel schwerer löslich erwiesen; die letzteren lassen sich durch überschüssiges Alkalihydrat geradezu aussalzen. Dementsprechend beobachtet man beim Zusammenrühren von konzentrierter Indigweißpaste mit Ätznatronlauge folgende Erscheinung: Versetzt man z. B. 40- bis 50prozentigen Indigweißpreßkuchen mit steigenden Mengen von Ätznatron, welches durch wenig Wasser verflüssigt ist, so beobachtet man, daß der anfangs sehr dicke und bei weiterem Ätznatronzusatz allmählich immer mehr sich verflüssigende Indigweißpreßkuchen das Maximum der Dünnfüssigkeit dann zeigt, wenn etwa 1 Molekül Ätznatron auf 1 Molekül Indigweiß, also 1 NaHO auf die zwei durch Metall vertretbaren H-Atome, zugesetzt ist; setzt man nun weitere Mengen Ätznatron zu, so beginnt die anfangs so dünnflüssige Masse wieder dicker zu werden; sie ist bei Zusatz von 2 Molekülen NaOH bereits ziemlich dickflüssig, so daß bei längerem Stehen eine teigige Masse entsteht. Bei Zusatz von noch mehr als 2 Molekülen NaOH wird eine, besonders bei einigem Stehen, steife feste Masse erhalten.

Auf dieser Beobachtung gründet sich folgendes Verfahren: Es ist für dieses erforderlich, sich möglichst in den Grenzen des Optimums der Dünnfüssigkeit, also etwa zwischen $\frac{1}{2}$ Molekül und 2 Molekülen Alkalihydrat, am

besten etwa 1 Molekül Alkalihydrat, zu halten. Hierbei kann das Alkalihydrat auch teilweise durch Ammoniak vertreten werden, so zwar, daß also einerseits weniger Alkalihydrat zur Anwendung gelangen kann, andererseits aber auch (z. B. durch Einleiten von Ammoniak) ein großer Überschuß an Ammoniak angewendet werden kann, so daß dann direkt Küpen mit dem nötigen Alkalitätsgrad erhalten werden.

Beispiel 1.

528 Teile Indigweißpreßkuchen mit 53 pCt Trockengehalt und 50 pCt Indigotingehalt werden mit 40 Teilen Ätznatron oder 59 Teilen Ätzkali, welche mit etwa 15 bis 30 Teilen Wasser verflüssigt sind, unter möglichstem Luftabschluß, verrührt.

Beispiel 2.

528 Teile obigen Preßkuchens werden mit 50 Teilen Ätznatron, die in etwa 30 Teilen Wasser gelöst sind, verrührt.

Beispiel 3.

528 Teile obigen Preßkuchens werden zunächst mit 30 Teilen Ätznatron, welche durch wenig Wasser in der Hitze verflüssigt sind, unter Luftabschluß verrührt; sodann leitet man Ammoniakgas zu, bis die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist.

Beispiel 4.

Indigweißpaste irgendwelcher Herkunft wird unter Luftabschluß mit 1 Molekül Ätznatron versetzt und im Vakuum auf eine Konsistenz von etwa 40 pCt Indigweiß gebracht. Zweckmäßig kann man hierbei auch in der Weise verfahren, daß man die Indigweißpaste zunächst im Vakuum unter Rühren hinreichend konzentriert und dann die Ätznatronlösung zutreten läßt.

In derselben Weise werden die entsprechenden flüssigen Produkte aus Tolyindigweiß und Halogenindigweiß erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von konzentrierten flüssigen bezw. pastenförmigen Indig-

weiß- (Tolyl- oder Halogenindigweiß-) Präparaten, darin bestehend, daß man das betreffende Indigweißprodukt in konzentriertem Zustand mit nicht wesentlich mehr als 1 Molekül Ätzalkali in konzentrierter Form zusammenbringt

(bzw. durch Eindampfen im Vakuum in konzentrierte Form bringt), wobei Ammoniak das Alkalihydrat teilweise vertreten und daneben auch im Überschuß verwendet werden kann.

PATENTANMELDUNG F. 19536. Kl. 8 m.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten.

Vom 24. November 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten, darin bestehend, daß man Indigweiß bzw. dessen Substitutionsprodukten und Homologen Melasse,

Sirup oder Körper ähnlicher Herkunft und Zusammensetzung einverleibt.

E. P. 4647 vom 6. März 1905. Fr. P. 361357 vom 12. April und Zusatz vom 17. April 1905.

PATENTANMELDUNG F. 20256. Kl. 8 m.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten Indigweißpräparaten.

Zusatz zur Anmeldung F. 19536.

Vom 27. Mai 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens der Hauptanmeldung F. 19536 IV/8 zur Herstellung haltbarer, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneter konzentrierter Indigweißpräparate, darin bestehend, daß man in dem dort be-

schriebenen Verfahren das Indigweiß bzw. dessen Substitutionsprodukte und Homologen durch deren Salze mit oder ohne Anwendung eines Überschusses an Alkalihydrat oder Ammoniak ersetzt.

PATENTANMELDUNG F. 19538. KL. 8 m.
FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von hochprozentigen, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten Indigopräparaten.

Vom 25. November 1904.

Ausgelegt den 14. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von hochprozentigen, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten Indigopräparaten, darin bestehend, daß man dem Indigo bezw. dessen Homologen und Halogensubstitutionsprodukten in Wasser

leicht lösliche Mono- oder Disaccharide in solcher Konzentration einverleibt, daß die Zersetzung dieser Präparate durch Mikroorganismen behindert oder ganz hintangehalten wird.

E. P. 7390 vom 7. April 1905.

PATENTANMELDUNG F. 21035. KL. 8 m.
FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten, konzentrierten Indigweißpräparaten.

Zusatz zur Anmeldung F. 19536.

Vom 24. November 1904.

Ausgelegt den 5. Juni 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des in der Hauptanmeldung F. 19536 IV/8 m gekennzeichneten Verfahrens zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten konzentrierten In-

digweißpräparaten, darin bestehend, daß man an Stelle der Melasse usw. andere, in Wasser leicht lösliche Mono- oder Disaccharide verwendet.

No. 164880. (F. 18522.) KL. 8 m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verbesserung in der Führung von Hydrosulfit-Küpen.

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Bekanntlich ist die Hydrosulfit-Küpe in letzter Zeit durch die Einführung der mit Leim angesetzten milden Ammoniakküpe unter Anwendung der im Handel befindlichen zink- und kalkfreien Hydrosulfite wesentlich verbessert worden. Sie verdrängt die Gärungsküpen in der Wollfärberei immer mehr. Auch in der Baumwollfärberei ist die Anwendung der Hydrosulfitküpe in stetiger Zunahme begriffen.

Die verhältnismäßig geringe Haltbarkeit der Hydrosulfite, die sich besonders beim Transport und beim Lagern in der heißen Jahreszeit sehr störend bemerkbar macht, ist jedoch ein Mißstand, der der allgemeinen Einführung der Hydrosulfitküpe noch immer

hindernd entgegensteht. Insbesondere werden in Fachkreisen ernstliche Bedenken gehegt, ob die rasche Zersetzlichkeit der Hydrosulfite nicht die Erledigung der Aufträge in Militärtüchen dann gefährdet, wenn z. B. im Mobilisierungsfalle erhöhte Anforderungen an die Militärtüchfabriken gestellt werden. Es wird befürchtet, daß die auf Lager zu haltenden Quantitäten von Hydrosulfit sich zersetzen können, und daß dann Ersatz bei den im Mobilisierungsfalle herrschenden unsicheren Transportverhältnissen nicht zu beschaffen ist.

Die chemische Industrie liefert nun allerdings in neuester Zeit in den in der Patentschrift 165280 beschriebenen Kondensations-

produkten aus Hydrosulfiten und Aldehyden haltbare Verbindungen der hydroschwefligen Säure, aber diese Produkte sind für Färbereizwecke nicht verwendbar, weil sie in der Küpe keine Reduktionswirkung ausüben.

Im Gegensatz hierzu wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich die in der Patentschrift 162875 beschriebenen Kondensationsprodukte aus Hydrosulfiten und Ketonen sehr wohl in der Küpenfärberei verwenden lassen, wenn die in denselben enthaltene hydroschweflige Säure durch Behandeln mit Bisulfiten oder schwefliger Säure oder Sulfiten frei und wirksam gemacht wird. Die Ketone zeigen nämlich zur schwefligen Säure eine größere Verwandtschaft als zur hydroschwefligen Säure, so daß sich die Kondensationsprodukte umlagern, wenn man sie mit schwefliger Säure oder deren Salzen behandelt.

Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, weil nämlich die Kondensationsprodukte von Hydrosulfiten mit Aldehyden, in genau gleicher Weise in Anwendung gebracht, bei den in den Färbeküpen herrschenden Verhältnissen keine reduzierende Wirkung auf den Indigo ausüben. Wird mit Bisulfit zerlegtes Formaldehydhydrosulfit der mit der erforderlichen Menge Alkali oder Ammoniak versetzten Indigoküpe zugegeben, so zeigt sich bei der Temperatur von 45 bis 50° C und der in der Küpe gegebenen Verdünnung auch nicht die Spur einer reduzierenden Wirkung, während das mit Bisulfit zerlegte Acetonhydrosulfit, praktisch genommen, so gut arbeitet wie gewöhnliches Hydrosulfit.

Im kurzen Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (November 1901) Seite 159 ist ein Verfahren angegeben, Zinkstaubätzen unter Verwendung von Aceton anzusetzen. Aus dieser Angabe ließen sich aber irgendwelche Schlüsse für das vorliegende Verfahren der Küpenführung mit Kondensationsprodukten von Ketonen und Hydrosulfiten in keiner Weise ziehen. Der Zusatz von Aceton zu einer Zinkstaubätze hat den Zweck, das in ihr enthaltene Bisulfit zu Acetonbisulfit zu kondensieren und dadurch die lose gebundene schweflige Säure, die sonst beim Trocknen der bedruckten Ware in der Mansarde entweichen würde, in der Farbe festzuhalten. Diese Annahme war wenigstens zur Zeit der Verfassung des „kleinen Ratgebers“ die in den Fachkreisen allgemein bekannte und gültige, weil die Existenz oder Bildungsmöglichkeit eines Kondensationsprodukts aus Hydrosulfit und Aceton bzw. Formaldehyd zur Zeit unbekannt war. (Vergl. A. Pelizza und L. Zuber, Bulletin de la Société Industrielle de la Mulhouse 1900, 49.) Aber auch bei dem jetzigen Stande der Erkenntnis war nicht anzunehmen, daß sich bei der im kleinen Ratgeber ge-

schilderten Arbeitsweise in der sauren Ätzfarbe intermediär die Ketonhydrosulfitverbindung bildet, weil diese nur in alkalischer Lösung entsteht.

Es kann demnach aus dem Bekanntsein des Acetonzusatzes zu der Zinkstaubätze weder auf ein Bekanntsein der Ätzwirkung der unbekannteten Ketonhydrosulfitverbindung noch auf die Verwendungsmöglichkeit dieser Ketonhydrosulfitverbindung zum Führen von Indigoküpen geschlossen werden.

Zur Herstellung einer für die Küpenfärberei tauglichen Hydrosulfitlösung wird beispielsweise wie folgt verfahren:

100 l einer Lösung des nach dem Verfahren der Patentschrift 162875 hergestellten Kondensationsprodukts aus alkalischem Natriumhydrosulfit und Aceton vom Titer 12 (d. h. 1 g der Substanz reduziert 12 ccm einer sauren Indigosulfosäurelösung von 15 g Indigo in 1 l) werden mit 22 l Bisulfit von 38 $\frac{1}{2}$ ° Bé. unter langsamem Rühren versetzt, $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und dann mit 8 l Ammoniak von 25 pCt NH₃-Gehalt versetzt. Die so bereitete Lösung ist ein völliger Ersatz für jedes Hydrosulfitpräparat von gleichem Wirkungswert, sowohl für die Zwecke der Woll- als der Baumwollfärberei, und für das Ausschärfen der Küpen ebensogut verwendbar wie für die Bereitung von Stammküpen aus Indigo.

In obigem Beispiel kann die Lösung des Kondensationsprodukts aus Aceton und Hydrosulfit auch durch die entsprechende Menge der in der Patentschrift 162875 beschriebenen festen Körper ersetzt werden; statt des Acetonprodukts kann mit gleichem Erfolg auch das Kondensationsprodukt aus Hydrosulfit und Äthylmethylketon oder einem anderen Keton zur Anwendung kommen. Statt das Reaktionsgemisch am Schluß mit Ammoniak alkalisch zu machen, kann man auch Natronlauge oder ein anderes Alkali verwenden oder das Reaktionsgemisch direkt der Küpe zusetzen.

Der technische Wert des neuen Verfahrens liegt darin, daß während des Transports und des Lagerns die Haltbarkeit der Kondensationsprodukte aus den Ketonen zur Ausnutzung gebracht wird, wodurch den eingangs geschilderten Mißständen wirksam begegnet wird, beim Verbrauch aber durch die Zersetzung der haltbaren Verbindungen die hydroschweflige Säure als aktives Reduktionsmittel zur vollen Wirkung kommt.

Patent-Anspruch:

Verbesserung in der Führung von Hydrosulfitküpen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit schwefliger Säure oder deren Salzen behandelten Kondensationsprodukte aus Hydrosulfiten und Ketonen zur Anwendung gebracht werden.

No. 164509. (B. 36442.) KL. 12 p. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Indigweiß.

Vom 19. Februar 1904.

Ausgelegt den 5. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Bei den wichtigsten Synthesen zur Darstellung von künstlichem Indigo erhält man als Zwischenprodukt Indoxyl bzw. Indoxylsäure. Diese sind sowohl infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit als auch wegen ihrer schlechten Kúpeneigenschaften wenig zum direkten Färben geeignet. Man hat deshalb bisher diese Zwischenprodukte zunächst durch Oxydation in Indigo übergeführt, um daraus durch Reduktion das zum Färben geeignete Indigweiß zu gewinnen. Dagegen ist es nicht gelungen, durch Oxydation vom Indoxyl zum Indigweiß zu gelangen; stets erhält man die höhere Oxydationsstufe, nämlich Indigo.

Es wurde nun gefunden, daß sich dennoch eine Oxydation im gewünschten Sinne herbeiführen läßt, und zwar unter Anwendung von Indigo als Oxydationsmittel. Dabei wird gleichzeitig eine zweckentsprechende Reduktion des Indigos zu Indigweiß erreicht.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es nicht nötig, das Indoxyl bzw. die Indoxylsäure als solche zu isolieren, sondern es eignet sich besonders zu diesem Zweck eine nach den gebräuchlichen Verfahren dargestellte Indoxylschmelze.

Man suspendiert demnach z. B. fein verteilten Indigo in fast bis zum Kochen erhitztem Wasser und gibt hierzu nach und nach die notwendige Menge jener Schmelze. Ferner ist nicht erforderlich, zuvor dargestellten Indigo zu verwenden, sondern man kann das Indoxyl bzw. die Indoxylsäure einfach mit einer für ihre Oxydation zu Indigo unzureichenden Menge eines Oxydationsmittels behandeln, indem man z. B. in eine heiße Lösung der Schmelze eine beschränkte Menge Luftsauerstoff einführt. Ob hierbei intermediär entstehender Indigo oder das Oxydationsmittel direkt — oder beide nebeneinander — die Überführung der Indoxylverbindung in Indigweiß bewirken, kann dahingestellt bleiben.

Es hat sich ferner gezeigt, daß geringe Mengen von Eisensalzen, Alkalisulfiten usw. die Reaktion zu beschleunigen imstande sind, wobei diese Substanzen wahrscheinlich in bekannter Weise als Sauerstoffüberträger wirken.

Die in allen Fällen schließlich entstandene alkalische Indigweißlösung wird von etwa vorhandenem Indigo abgesaugt und kann auf verschiedene Weise weiterverarbeitet werden,

Beispiel 1.

In 2000 Teilen Wasser werden 35 Teile fein verteilter Indigo suspendiert. Nach dem Aufheizen bis auf etwa 90° werden unter Rühren nach und nach 400 Teile einer 10prozentigen Indoxylschmelze eingetragen, welche nach dem Verfahren des Patentes 63310 durch Verschmelzung von 30 Teilen Glycinalkali, 20 Teilen Ätzalkali und 50 Teilen gebranntem Kalk dargestellt ist. Binnen kurzer Zeit nimmt die Lösung eine tief-orangerote Färbung an, und der Indigo geht als Indigweiß in Lösung. Diese kann in bekannter Weise von überschüssigem freien Alkali befreit werden und ist dann sofort zum Färben geeignet.

Beispiel 2.

In 2000 Teilen zum Kochen erhitztem Wasser werden 35 Teile fein verteilter Indigo suspendiert. Nach Zusatz einer Auflösung von 2½ Teilen kristallisiertem Ferrosulfat werden 300 Teile einer 12- bis 13prozentigen Indoxylsäureschmelze eingetragen, welche nach dem Verfahren des Patentes 85071 durch Verschmelzen von 30 Teilen phenylglycincarbon-saurem Alkali und 70 Teilen Ätzalkali dargestellt ist. Der Indigo geht fast sofort in Lösung. An Stelle des Ferrosulfats kann man auch Natriumsulfit (15 Teile) verwenden. Die Indigweißbildung ist alsdann nach kurzem Kochen beendet.

Beispiel 3.

In 1000 Teile heißes Wasser werden 200 Teile einer wie in Beispiel 2 dargestellten Indoxylschmelze eingetragen. Man leitet nun einen kräftigen Luftstrom so lange hindurch, bis sich reichlich Indigo abzuscheiden beginnt. Nach dem Filtrieren kann das Indigweiß durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden.

Beispiel 4.

In 2000 Teile heißes Wasser werden 200 Teile einer wie in Beispiel 2 dargestellten Indoxylschmelze eingetragen. Unter Kochen läßt man eine frisch bereitete Lösung von 20 Teilen Ammoniumpersulfat, 7 pCt aktiven Sauerstoff enthaltend, in 200 Teilen Wasser langsam hinzuffießen. Nach dem Filtrieren

von etwa abgeschiedenem Indigo kann aus der Lösung das Indigweiß durch Ansäuern ausgefällt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Indigweiß, darin bestehend, daß man auf Indoxyl bezw. Indoxylsäure in alkalischer Lösung, vorteilhaft in Form der sie enthaltenden Alkalischnmelzen, mit oder ohne Zusatz von die Reaktion beschleunigenden Agentien, wie Eisensalzen oder Sulfiten, in Wasser suspendierten Indigo einwirken läßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man Indoxyl bezw. Indoxylsäure in alkalischer Lösung, vorteilhaft in Form der sie enthaltenden Alkalischnmelzen, mit oder ohne Zusatz von die Reaktion beschleunigenden Agentien, wie Eisensalzen oder Sulfiten, einer unvollkommenen Oxydation unterwirft.

A. P. 794049 vom 12. April 1904, Seidel und Wimmer (Badische Anilin- und Soda-fabrik). Fr. P. 349379 vom 22. März 1904. E. P. 6226 vom 14. März 1904.

No. 166835. (B. 38517.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter salzfreier Indigweißalkalilösungen.

Vom 18. November 1904.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Es wurde gefunden, daß alkalische, salzhaltige Indigweißlösungen ein eigenartiges, bisher unbekanntes Verhalten gegen Äther zeigen. Schüttelt man eine verdünnte alkalische Indigweißlösung, welche von der Küpung her Salze enthält, oder welcher nachträglich wasserlösliche Salze zugesetzt wurden, mit genügend Äther, so sondert sich das Gemisch in drei scharf getrennte Schichten, nämlich den überstehenden überschüssigen Äther, eine salzhaltige Unterlage, welche nur sehr kleine Mengen Indigweiß enthält, und eine braune, klare Mittelschicht, welche salzfrei und ätherhaltig ist, und in der sich nahezu alles Indigweiß in Form seiner Alkaliverbindung befindet. Durch Abtrennen dieser Mittelschicht und Abdestillieren des Äthers erhält man direkt eine konzentrierte klare Indigweißalkalilösung, deren Menge und Konzentration im wesentlichen nur von der Menge der in der angewendeten Stammküpe enthaltenen Salze abhängt.

Das sich hieraus ergebende Verfahren soll an folgenden Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1.

Eine etwa 6,6 pCt Indigo enthaltende Küpe, hergestellt aus 4,5 Gewichtsteilen (kg) Indigoteig 20 prozentig, 1,4 Gewichtsteilen Natronlauge 40° Bé. und 8 Volumteilen (!) konzentrierter Hydrosulfitlösung, wird mit 1 Volumteil Äther kräftig durchgeschüttelt. Schon nach ganz kurzer Zeit bildet sich eine gelbliche Emulsion, welche sich beim Absitzen rasch in drei Schichten trennt. Diese bestehen bei Anwendung von 1 l Äther aus etwa 10,5 l

Unterlage von 1,3 pCt Indigogehalt mit etwa 100 ccm Äther, etwa 3,3 l salzfreier Schicht von 23 pCt Indigogehalt, welche etwa 600 ccm Äther gelöst enthält, und etwa 300 ccm überschüssigem Äther.

Die Mittelschicht wird von den beiden anderen Schichten getrennt und der Äther daraus abdestilliert. Die verbleibende klare konzentrierte Küpe entspricht ohne weiteres allen Anforderungen der Indigofärberei.

Durch Behandeln der ätherhaltigen Mittelschicht mit Kochsalz oder anderen Salzen findet erneute Trennung in eine salzhaltige Unterlage und eine ätherhaltige, etwa 40 prozentige Indigoweißalkalilösung statt, welche nach dem Abdestillieren des Äthers großkristallinisch erstarrt.

Statt mit überschüssigem Äther auszusütteln, genügt es, die Stammküpe mit 2 Mol. Äther auf 1 Mol. Indigo zu behandeln, also im vorstehenden Beispiel etwa 700 ccm Äther zu verwenden. Der Äther wird dann vollständig aufgenommen, und es bilden sich nur zwei Schichten, eine Unterlage und eine die Hauptmenge Indigweiß enthaltende Übersicht, aus welcher letzterer die salzfreie Indigoweißalkalilösung in der oben angegebenen Weise isoliert wird. Weniger Äther führt eine unvollkommene Trennung herbei und läßt in der Unterlage mehr Indigo zurück. Die Trennung der Indigoweißschicht von der Mutterlauge ist nicht an die im Beispiel angegebene Indigokonzentration der ursprünglichen Küpe gebunden. Dagegen ist der Grad der Alkalität der letzteren insofern von Bedeutung, als bei Verwendung einer Küpe mit viel überschüssigem Alkali

eine größere Menge des Indigweiß in die Unterlauge geht.

Beispiel 2.

In 5 Volumteilen einer reinen alkalischen Indigweißnatronlösung von etwa 5 pCt Indigo-gehalt werden 0,4 Gewichtsteile neutrales Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{aq}$) gelöst und die klare Lösung mit Äther geschüttelt. Die Abscheidung von etwa 1,1 Volumteilen konzentrierter Küpe findet sofort statt.

An Stelle einer mit reinem Indigweiß hergestellten Lösung kann im vorstehenden Beispiel auch eine abgezogene klare Küpe technisch üblicher Darstellungsart, z. B. eine Zinknatronküpe, verwendet werden, und statt des

neutralen Sulfats ein anderes lösliches Salz, z. B. Kochsalz, Natriumsulfat usw., wobei die zur Erzielung der größten Ausbeute an konzentrierter Küpe notwendige Menge desselben sich nach seiner Löslichkeit richtet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von konzentrierten Indigweißalkalilösungen aus verdünnten Indigoküpen, dadurch gekennzeichnet, daß man die salzhaltigen Küpen unmittelbar oder die salzfreien Küpen nach Zusatz wasserlöslicher Salze mit Äther behandelt, die entstandenen Schichten trennt und die abgeschiedene ätherhaltige Indigweißalkalilösung vom Äther befreit.

No. 165429. (B. 38395.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Reduktion von Indigfarbstoffen.

Vom 30. Oktober 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 9. Oktober 1905.

Bei der Reduktion von Indigo, seinen Homologen und Substitutionsprodukten zu den entsprechenden Leukoverbindungen hat von den Metallen bisher nur der Zinkstaub in Gegenwart von Alkalien praktische Verwendung gefunden. Den Zinkstaub durch das wesentlich billigere Eisenpulver zu ersetzen, war bisher nicht gelungen, da letzteres unter Innehaltung der für die Darstellung von Indigoküpen üblichen Vorschriften, nämlich unter Verwendung verdünnter Laugen, den Indigo nicht reduziert.

Es wurde nun gefunden, daß Eisen sehr vorteilhaft zur Reduktion geeignet ist, wenn man stärkere Laugen, etwa von 10° Bé. oder zweckmäßig solche von höherer Konzentration, verwendet. Die Reaktion beginnt alsdann schon bei ungefähr 50° C. Der durch dieses Verfahren erzielte technische Fortschritt besteht nicht nur in der Anwendung des billigeren Reduktionsmittels, sondern vor allen Dingen auch darin, daß man nach dem Filtrieren sofort eine handelsfähige, hochprozentige Indigweißlösung erhält. Während nämlich bei der alkalischen Reduktion mit Zink das Metall teilweise mit in Lösung geht und daher das Indigweiß vor dem Färben erst von demselben getrennt werden muß, liefert das neue Verfahren gleich eine vollkommen metallfreie Lösung.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

In einem Rührkessel löst man 110 Teile Ätznatron in 640 Teilen Wasser und trägt 60 Teile fein verteiltes Eisen ein. Nach dem Aufheizen auf 75° werden 250 Teile Indigo rein B. A. S. F. nach und nach hinzugegeben. Der Indigo geht in kurzer Zeit in Lösung. Durch Absaugen und Waschen des Eisenrückstandes erhält man sofort eine Indigweißlösung von etwa 30 pCt.

Beispiel 2.

In 250 Teile Natronlauge von 40° Bé. trägt man unter Rühren 60 Teile Eisenpulver ein, erwärmt auf etwa 80° C und gibt dann 300 Teile Bromindigo hinzu. Der Farbstoff ist in kurzer Zeit reduziert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reduktion von Indigo, seinen Homologen und Substitutionsprodukten, darin bestehend, daß man auf dieselben Eisenpulver bei Gegenwart von Alkalilaugen, welche 10° Bé. nicht wesentlich unterschreiten, einwirken läßt.

Fr. P. 348360 vom 29. November 1904. E. P. 25889 vom 28. November 1904.

No. 171785. (B. 39966.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Abänderung in dem Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 165429 vom 30. Oktober 1904.

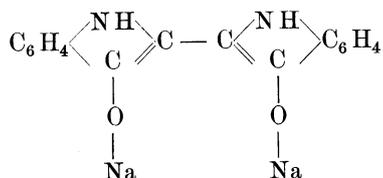
Vom 14. Mai 1905.

Ausgelegt den 25. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

In der Patentschrift 165429 ist ein Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß man auf dieselben Eisenpulver bei Gegenwart von Alkalilaugen, deren Konzentration 10° Bé. nicht wesentlich unterschreitet, einwirken läßt.

Es hat sich nun gezeigt, daß man Indigofarbstoffe mit Eisen unter gewissen Umständen auch mit Natronlauge von geringerer Konzentration oder sogar ohne Zusatz von Lauge reduzieren kann.

Versucht man nämlich mit Hilfe einer bestimmten Menge Alkalilauge von 10° Bé. oder von höherer Konzentration unter Zusatz genügender Mengen Eisen die höchstmögliche Menge Indigo zu reduzieren, so zeigt sich, daß sich nicht nur die zur Bildung des Indigoweißdinatriumsalzes theoretisch erforderliche Menge Indigo auflöst, sondern daß diese wesentlich überschritten wird. So lassen sich z. B. mit 116 g Ätznatron, gelöst in 640 ccm Wasser, unter Anwendung der nötigen Menge Eisenpulver 500 g Indigo rein zu Indigweiß reduzieren, obschon bereits nach Eintragung von 380 g das ganze Natron zur Bildung von Indigoweißdinatriumverbindung



verbraucht wäre. Danach muß man also annehmen, daß Indigoweißdinatriumsalz imstande ist, Indigo in Gegenwart von Eisen zu reduzieren. Tatsächlich ist dies auch, wie sich gezeigt hat, der Fall. Infolge dieser Eigenschaft des Indigoweißdinatriums läßt sich nun in dem Verfahren des Patents 165429 das dort verwendete Alkali teilweise oder ganz durch jenes ersetzen. Man kann hierbei z. B. so verfahren, daß man in eine Lösung des Dinatriumsalzes des Indigoweiß, welche zweckmäßig 20 pCt Indigoweiß oder mehr enthält, Indigo und die entsprechende Menge Eisenpulver einträgt. Der Indigo geht unter Reduktion in Lösung, und diese enthält dann das Mononatriumsalz des Indigoweiß, oder es scheidet sich letzteres bei weiterem Zusatz von Indigo

schließlich zum Teil in freier Form ab. Setzt man nunmehr Natronlauge hinzu, so bildet sich wieder neues Indigoweißnatrium, und es können dann durch Eisen neue Mengen von Indigo reduziert werden. Selbstverständlich kann man die Lösung des Indigoweißnatriums auch von vornherein mit Natronlauge versetzen.

Weiter hat sich gezeigt, daß die Reduktion des Indigos mit Eisenpulver auch ohne kausisches Alkali schon mit starken Alkalicarbonatlösungen ausgeführt werden kann. So reduziert Eisenpulver, eingetragen in konzentrierte Sodaauslösung, z. B. in geschmolzene Kristallsoda, den Indigo unter Bildung von Indigoweiß, welches beim Verdünnen mit warmem Wasser als Natriumsalz in Lösung geht. Ähnlich wie starke Alkalicarbonatlösungen wirken auch konzentrierte Alkaliphosphat- oder Alkalisulfidlösungen. Auch in diesen Fällen kann ein Teil der Salze in oben beschriebener Weise durch Indigoweißalkali ersetzt werden.

Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

100 Teile Indigoweißdinatriumlösung 30 pCt werden mit 20 Teilen Indigopulver und 20 Teilen Eisenpulver bei 75° verrührt. Durch Abfiltrieren erhält man eine Indigolösung von 40 pCt Indigoweißgehalt.

Beispiel 2.

100 Teile Indigopulver werden mit 100 Teilen Kristallsoda oder 300 Teilen Natriumphosphat HNa_2PO_4 und 100 Teilen Eisenpulver in der Kugelmühle fein gemahlen. Beim Erhitzen des Gemisches auf etwa 90 bis 100° tritt alsdann vollkommene Reduktion zu Indigoweiß ein.

Beispiel 3.

400 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium, gelöst in 200 Teilen Wasser, werden auf 75° aufgeheizt. Dann werden 150 Teile Eisenpulver eingetragen und allmählich 250 Teile Indigopulver rein B. A. S. F. hinzugegeben. Der Indigo geht vollkommen als Indigoweiß in Lösung.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren des Patents 165429 zur Reduktion von Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß ein Teil des dort verwendeten freien Alkalis oder das gesamte Alkali durch Indigweißalkali oder durch Alkalicarbonate,

Phosphate oder Sulfide entweder allein oder im Gemisch mit Indigweißalkali ersetzt wird.

Fr. P. 348366 Zusatz vom 5. Juli 1905. E. P. 12444 vom 15. Juni 1905.

PATENTANMELDUNG B. 41090. Kl. 8 m.**BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.****Verfahren zur Darstellung von festem, haltbarem Indigweißalkali.**

Vom 8. Oktober 1905.

Ausgelegt den 28. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von festem, haltbarem Indigweißalkali, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen von Indigweißdialkalisalzen, Indigweißmonoalkalisalzen oder Ge-

mischen beider im Vakuum bis zur Trockne eindampft.

Für die Herstellung derartiger Präparate eignen sich namentlich die mittelst Eisenpulvers und Natronlauge hergestellten Indigweißnatronlösungen.

PATENTANMELDUNG M. 23333. Kl. 8 m. HERMANN MÜLLER IN PARIS.**Verfahren zum Färben von Gespinnstfasern und Geweben mit Indigo.**

Vom 22. April 1903.

Ausgelegt den 18. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Gespinnstfasern und Geweben mit Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß die Ware in einer konzentrierten Küpe auf Jiggern, Foulard-Maschinen, Klotzmaschinen, Rollkufen oder ähnlich konstruierten Maschinen in einem Zuge ausgefärbt wird, wobei der Indigo mit essigsauerm Zinn oder mit anderen reduzierenden Zinnsalzen oder Zinnverbindungen (Zinnoxidulhydrat usw.) mit oder

ohne Zusatz von Essigsäure oder ähnlich wirkenden Säuren angeteigt und unter Zusatz von Alkalilauge reduziert sind.

Fr. P. 331260 vom 16. April 1903. Die Verwendung der Zinnoxidulküpe soll die Herstellung tiefer Nuancen in einem Zuge ermöglichen, wobei das Vergrünen nach einer kurzen Luftpassage durch eine kurze Behandlung mit angesäuerter Bichromatlösung beschleunigt werden soll.

PATENTANMELDUNG T. 8846. Kl. 8 n. GIOVANNI TAGLIANI IN MAILAND.**Verfahren zum Färben von Indigoreserveartikeln in der Kontinue-Küpe.**

Vom 7. März 1903.

Ausgelegt den 26. Juni 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Indigoreserveartikeln in der Kontinue-Küpe, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Reserven bedruckte Gewebe auf der Druckseite mit einer aus Verdickungsmitteln, im besonderen Stärke, bestehenden Schutzschicht überzogen wird, die zweck-

mäßig Metallsalze oder geringe Mengen Alkali enthalten kann, um den Zusatz von Farbstoffen, im besonderen Schwefelfarbstoffen in Lösung, zu ermöglichen.

Vergl. D. R. P. 144286 B. VII, S. 306.

No. 162198. (F. 17509.) Kl. 8m. F. RECHBERG IN HERSFELD.

Verfahren zur Verbesserung der Tragechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren.

Vom 24. April 1903.

Ausgelegt den 9. Mai 1904. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Die mit Indigo gefärbten Wollwaren stehen bekanntermaßen in ihrer Echtheit unübertroffen da, denn es gibt bisher keinen natürlichen oder künstlichen Farbstoff, welcher auf Wolle gefärbt es in bezug auf Echtheit gegen Licht, Luft, Alkali, Wäsche usw. mit dem hervorragend echten Indigo aufnehmen könnte.

Und dennoch haftet den mit Indigo hergestellten Färbungen ein Nachteil an, dessen Beseitigung bisher nicht oder nur im beschränkten Maße möglich gewesen ist, und den man daher bei indigoblauen Waren als unvermeidlich mit in Kauf nahm. Es ist die mangelhafte Reibechtheit, die infolge der jedenfalls nur mechanischen Ablagerung des Indigos auf der Faser allen Indigofärbungen eigen ist, und welche bei dem Tragen von indigoblau gefärbten Stoffen sich durch Abfärben auf weißen Stoff, wie z. B. die Leibwäsche, unangenehm bemerkbar macht. Dieser Übelstand läßt sich, wenn auch nicht vollständig, so doch bis zu einem praktisch genügenden Maße durch starkes und lang anhaltendes Waschen bezw. Walken der indigoblauen Stoffe mit Walkerde und ähnlichen Mitteln beseitigen.

Hand in Hand mit dem Abschmutzen der Indigofärbungen geht aber eine andere unliebsame Eigenschaft derselben, welche sich bei starkem Strapazieren der indigoblauen Stoffe bemerkbar macht: es ist die Erscheinung, daß sie an den Stellen, an welchen sie anhaltendem und oft wiederholtem Reiben in Verbindung mit Druck unterworfen sind, ein helleres bezw. weißliches Aussehen erhalten. Diese Erscheinung tritt z. B. deutlich zum Vorschein bei getragenen indigoblauen Uniformtuchen an den Stellen, wo der Rock durch das Lederzeug gerieben wird, an den Schultern der Röcke, wo durch das Anlegen des Gewehres, oder an den Knopflöchern, wo durch den Knopf ein reibender Druck ausgeübt wird. Derartige Uniformstücke zeigen dann mehr oder weniger helle Stellen, welche das Uniformstück unansehnlich und stark abgetragen erscheinen lassen. Für diese Erscheinung, welche wir als „Schabunechtheit“ bezeichnen möchten, fehlt bisher jede Erklärung; sie ist jedoch nicht etwa durch eine mangelhafte Durchfärbung der Stoffe zu erklären, da z. B. das Militärtuch in der Wolle gefärbt wird und infolgedessen als vollkommen gleichmäßig durchgefärbt zu betrachten ist. Die Schabunechtheit, welche bei allen indigoblau gefärbten Stoffen auftritt, mögen dieselben mit künstlichem oder natürlichem Indigo, auf

der Gärungsküpe oder der Hydrosulfitküpe gefärbt sein, kann man im kleinen dadurch ersichtlich machen, daß man auf dem gefärbten Tuch mit einem glatten Gegenstand, etwa dem stumpfen Rücken eines Messers oder dem Holzgriff eines Radiermessers, unter kräftigem Druck öfters hin und her reibt; es tritt dann, ohne daß man an der geriebenen Stelle Fasern oder Farbstoff abgerieben hätte, eine mehr oder weniger weißliche Stelle zutage.

Bei der Untersuchung über die Ursachen der Schabunechtheit wurde gefunden, daß alle indigoblau gefärbten Wollstoffe mehr oder weniger schabunecht sind; die Schabunechtheit tritt am stärksten bei solchen Stoffen auf, welche aus sogenannten schweren, d. h. schwer zu reinigenden Wollen hergestellt sind. Sie ist aber auch bei solchen Stoffen zu bemerken, welche aus gut gewaschenen Wollen oder mittelst der sogenannten Extraktionswäsche durch Behandeln der Rohwolle mit Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. gereinigten Wollen gefertigt werden. Namentlich sind es aber die sogenannten schweren Wollen, wie sie heute hauptsächlich zur Herstellung des Militärtuches benutzt werden, welche die Schabunechtheit in den fertigen Tuchen am stärksten hervortreten lassen; und es gelingt bei Anwendung der fast ausschließlich jetzt in der Praxis angewendeten Methode der Wollwäsche in den sogenannten Leviathanwaschmaschinen nicht, aus derartigen Wollen schabechte Stücke zu erhalten, selbst wenn man die Wäsche bis an die Grenze des praktisch Möglichen treibt, d. h. so weit, daß eine Schädigung der Wollfaser durch die benutzten alkalischen Bäder eben noch nicht eintritt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man selbst auf weniger gut gewaschenen schweren Wollen wesentlich schabechtere Färbungen erzielt, wenn man dieselben vor dem Färben mit Indigo mit Metallsalzen behandelt. Als besonders geeignet hat sich das Beizen der Wolle mit Chromsalzen erwiesen; in ähnlicher Weise wirken aber auch andere Salze, wie z. B. Eisensalze, jedoch dürften diese infolge ihrer stärkeren Eigenfarbe und der dadurch bedingten starken Veränderung des Indigotones praktisch weniger von Interesse sein.

Das Beizen der Wolle mit den Metallsalzen geschieht in derselben Weise, wie es bei der Herstellung der Beizen für Alizarin-farbstoffe üblich ist; bei Anwendung von Chromkali bestellt man z. B. das Beizbad mit 1- bis

3 prozentigem Chromkali und 2- bis 6 prozentigem Weinstein, bezogen auf das Gewicht der Wolle, und kocht die Wolle in demselben 1 bis 2 Stunden. Alsdann wird mit kaltem Wasser gespült und wie gewöhnlich in der Hydrosulfitküpe geblaut.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Verbesserung der Trageechtheit mit Indigo gefärbter Wollwaren, dadurch

gekennzeichnet, daß man die Wolle vor dem Färben mit Metallsalzen im heißen Bade beizt.

Fr. P. 338907 vom 4. Juli 1903 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a/M.).

**No. 159414. Kl. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.**

**Verfahren zum gleichzeitigen Aufdruck von Indigo und Alizarin-
farben oder ähnlichen Beizenfarbstoffen.**

Vom 28. September 1902.

Indigo gleichzeitig neben anderen echten Farben, wie z. B. Alizarin-
farben, aufzudrucken, ist eine Aufgabe, an welcher schon vielfach gearbeitet worden ist, bisher jedoch ohne wesentlichen Erfolg.

Das Schlieper-Baum'sche Glukoseverfahren gestattet infolge seiner eigenartigen Bedingungen nicht die gleichzeitige Mitverwendung von echten Beizenfarbstoffen, weil Indigo durch ganz kurzes Dämpfen, z. B. während $\frac{3}{4}$ Minuten, mit feuchtem, ungespanntem Dampf fixiert wird, Alizarin-
farben aber der Einwirkung von trockenem, am besten gespanntem Dampf während 1 bis 2 Stunden zur richtigen Entwicklung bedürfen.

Die bisherigen Versuche zur Kombination von Indigo mit Alizarin-
farben im Kattendruck gingen nun immer von dem Gedanken aus, die Methode der Fixation des Indigos derjenigen der Alizarin-
farben anzupassen. Diese Versuche sind jedoch entweder völlig fehlgeschlagen, oder sie führten zu ganz bestimmten, eigenartigen Resultaten, z. B. anstatt zu blauen zu grauen Indigodrucktönen (vergl. die Patentschriften 101190, 106708). Das in der Patentschrift 122033 beschriebene Verfahren bietet mancherlei technische Schwierigkeiten. In erster Linie ist das genaue Innehalten der hohen Temperaturen (über 104°) in der Praxis nicht leicht durchzuführen; außerdem erfordert das Verfahren besondere Apparate, und die danach erhaltenen Resultate sind bisher für die Praxis als nicht genügend anzusehen.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach welchem es gelingt, Indigo in technisch leicht ausführbarer Weise gleichzeitig mit Alizarin-
farben oder analogen Beizenfarbstoffen

zu drucken, so daß die guten Echtheitseigenschaften beider Farbstoffe zum vollen Ausdruck kommen. Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Fixierungsbedingungen des Indigos nicht — wie es bisher geschehen war — denjenigen der Alizarin-
farbstoffe angepaßt werden, sondern daß umgekehrt der Alizarin-
farbendruck den Erfordernissen des Indigodrucks angepaßt wird. Das Verfahren besteht darin, daß man die geeignet präparierte Druckware zunächst derart behandelt, wie es für den Indigodruck erforderlich ist, wobei die Alizarin-
farben bereits provisorisch befestigt, aber noch nicht vollkommen entwickelt werden, alsdann durch Waschen der Ware den Indigo fertig entwickelt und erst dann bis zur vollen Befestigung und Entwicklung der Alizarin-
farben in der für diese üblichen Weise weiterdämpft. Letztere Operation hält der bereits fixierte Indigo aus, ohne eine störende Veränderung zu erleiden. Das Verfahren bietet auch noch den Vorteil, daß es sich mittelst der üblichen Apparate, welche in jeder mit diesen Artikeln arbeitenden Druckerei vorhanden sind, ausführen läßt.

Die praktische Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß der mit Traubenzucker und gleichzeitig mit Türkischrotöl (zur richtigen Entwicklung der Alizarin-
farben) präparierte Stoff in der üblichen Weise mit einer Druckfarbe aus Indigo, Natronlauge und Verdickung sowie mit einer auf gewöhnliche Weise mit Alizarin-
farben und den notwendigen Beizen hergestellten Druckfarbe bedruckt wird. Nach gutem Trocknen dämpft man den Stoff etwa $\frac{3}{4}$ Minuten mit feuchtem Dampf in einem für Indigo geeigneten Dämpfapparat, wäscht dann behufs Entwicklung des Indigos sorgfältig in

lufthaltigem Wasser, trocknet den Stoff wieder und dämpft nunmehr noch 1 Stunde ohne Druck in einem Kontinuedämpfer oder bei $\frac{1}{2}$ Atmosphäre in geschlossenem Apparat. Durch gutes Waschen und leichtes Seifen wird die Operation beendet.

Von dem Verfahren der Patentschrift 123608, bei welchem die Fixierung von Indigo und Alizarinrot ausschließlich durch trockenen Dampf bewirkt wird, wofür die Anwendung eines ganz besonders konstruierten Dampfapparates erforderlich ist (vergl. Patentschrift 109800), unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß es in den üblichen Dämpfapparaten ausgeführt wird, und zwar das Vordämpfen in dem bekannten Dämpfer für Indigo-Glukosedruck mit feuchtem Dampf, das Nachdämpfen in einem geschlossenen, gewöhnlichen Druckdämpfer oder einem Kontinuedämpfapparat. Eine prinzipielle Verschiedenheit der beiden Verfahren besteht weiterhin darin, daß bei dem vorliegenden Verfahren der Aufdruck auf den mit Traubenzucker und Türkischrotöl präparierten Stoff erfolgt, während nach den Angaben der Patentschrift 123608 der Stoff nur mit Türkischrotöl vorbehandelt wird.

Beispiel 1.

(Indigo neben Alizarinrot.)

Man präpariert den Stoff mit einer Lösung von 200 g Traubenzucker, 50 g Türkischrotöl D, 2 ccm Ammoniak pro Liter Wasser, trocknet und bedruckt ihn mit folgenden Farben:

a) Indigo.

Verdickung S: Man rührt 320 g gebrannte Stärke oder Brit. Gummi mit 340 ccm Wasser an, setzt 1 l Natronlauge 45° Bé. zu und erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf 60 bis 80° C; die fertige Verdickung wird kalt gerührt.

150 g Indigo rein in Teig B. A. S. F.,
<u>850 g Verdickung S,</u>
1000 g.

b) Alizarinrot.

150 g Alizarinrot G. F. X. 20 pCt werden mit
520 g Stärkeverdickung angerührt,
hierauf werden
80 g essigs. Kalk 10° Bé.,
75 g Türkischrotöl D,
80 g Rhodanaluminium 20° Bé.,
<u>95 g milchs. Zinn 27° Bé.,</u>
1000 g

zugesetzt und gut gemischt.

Beispiel 2.

(Indigo neben Alizarinorange, Chrombeize.)

Indigo: Wie bei Beispiel 1.

Alizarinorange:

200 g Alizarinorange A werden mit
50 g Essigsäure 6° Bé. (30 pCt),
100 g essigs. Chrom 20° Bé. B. A. S. F.,
<u>650 g Verdickung,</u>
1000 g

angerührt und gut vermischt.

Beispiel 3.

(Indigo neben Alizarin, Eisenbeize.)

Indigo: Wie bei Beispiel 1.

Alizarin:

50 g Alizarin V 1 neu 20 pCt werden mit
250 g Essigsäure 6° Bé. (30 pCt),
75 g essigs. Kalk 10° Bé.,
25 g essigs. Eisen 15° Bé. gemischt
und mit
<u>600 g Verdickung,</u>
1000 g

gut gemischt.

Beispiel 4.

(Indigo neben Anthracenbraun, neutrale Chrombeize.)

Indigo: Wie bei Beispiel 1.

Anthracenbraun:

200 g Anthracenbraun werden mit
30 g Borax auf dem Wasserbade gelöst und mit
706 g Verdickung und
<u>64 g neutraler Chrombeize angerührt,</u>
1000 g.

An Stelle der obigen Alizarinfarbstoffe lassen sich mit gleichem Erfolge sämtliche überhaupt für den Druck geeigneten analogen Beizenfarbstoffe verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum gleichzeitigen Aufdrucken von Indigo und Alizarinfarben oder ähnlichen Beizenfarbstoffen auf mit Türkischrotöl präpariertes Gewebe und Entwickeln und Fixieren der beiden Farbstoffe durch Dämpfen, dadurch

gekennzeichnet, daß man das für den Indigodruck mit Traubenzucker vorbereitete und mit den für beide Farbstoffarten üblichen Druckfarben bedruckte Gewebe nach der für die Fixierung von Indigo gebräuchlichen Methode

dämpft, dann gut spült und schließlich in der für die volle Entwicklung der Beizenfarbstoffe erforderlichen Weise nachdämpft.

Fr. P. 330159 vom 11. März 1903.

No. 168288. (B. 38686.) KL. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Aufdruck von Indigo auf pflanzliche Fasern.

Vom 8. Dezember 1904.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Bekanntlich wird der Aufdruck von Indigo auf Baumwolle zurzeit fast ausschließlich in der ihm von Schlieper gegebenen Form ausgeführt, indem der Stoff zunächst mit Glykoselösung getränkt, mit einer indigohaltigen, stark alkalischen Farbe bedruckt, getrocknet und im luftfreien Dämpfer kurze Zeit gedämpft wird. Bei diesem Verfahren wird der Farbstoff zwar weit besser ausgenutzt als nach irgendeinem anderen bisher bekannten, aber es finden doch immerhin noch Verluste statt. Außerdem stellt sich das Verfahren verhältnismäßig teuer.

Es wurde nun gefunden, daß man die Glykose vorteilhaft durch Maltose ersetzen kann. Bei Verwendung von Lösungen gleichen spezifischen Gewichts ist die Ausnutzung des Indigos in diesem Falle nämlich besser als bei Verwendung von Glykose; verwendet man direkt die durch Behandlung von Stärkekleister usw. mit Malzauszug oder sonstigem diastasehaltigen Material entstehenden, sich durch besondere Billigkeit auszeichnenden Rohlösungen, ebenfalls vom gleich spezifischen Gewicht wie die übliche Glykoselösung, so wird bei mindestens gleichguter Ausnutzung des Farbstoffes eine wesentliche Verbilligung des Indigodrucks herbeigeführt.

Zur Herstellung derartiger Lösungen ist selbstverständlich die Verwendung reiner Stärke nicht notwendig.

Es war in keiner Weise vorzusehen, daß sich Maltose für Zwecke des Indigodrucks eignen würde, da hinsichtlich des Reduktionsvermögens zwischen Glykose und Maltose beträchtliche qualitative und quantitative Unter-

schiede bestehen. Zum Beispiel wird essigsaures Kupfer von Glykose reduziert, während Maltose diesen Körper verändern läßt. Gegenüber Fehlingscher Lösung besitzt Maltose nur $\frac{2}{3}$ des Reduktionsvermögens der Glykose. Da aber z. B. unter der Einwirkung von Diastase aus Stärke nur $\frac{2}{3}$ Maltose und $\frac{1}{3}$ Dextrin entsteht, so ist die Eignung so dargestellter Maltoselösungen für Indigodruck und der damit erzielte Effekt völlig überraschend.

Beispiel:

100 Teile Weizenstärke werden mit Wasser zum Kleister verkocht und bei 60 bis 70° C durch Zusatz von 2 Teilen „Diastaphor“ oder der entsprechenden Menge Malzauszug verzuckert. An Stelle von reiner Weizenstärke kann auch Abfallstärke, z. B. Reisabfallstärkemehl, verwendet werden. Nach vollständiger Verzuckerung, die in 3 bis 4 Stunden erfolgt, und die durch das Ausbleiben der blauen Stärkereaktion mit Jod festgestellt wird, wird die Lösung auf 7° Bé. eingestellt und das Gewebe damit geklotzt. Zusammensetzung der Druckfarbe und die weitere Arbeitsweise sind die beim Schlieperschen Glykoseverfahren gebräuchlichen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Aufdruck von Indigo auf pflanzliche Fasern, darin bestehend, daß man das Gewebe mit Maltoselösungen klotzt, alkalische Indigofarbe aufdruckt und in der üblichen Weise fertigstellt.

PATENTANMELDUNG B. 36083. KL. 8 n.
BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen von halogenisierten Indigofarbstoffen.

Vom 5. Januar 1904.

Ausgelegt den 2. Juni 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Ätzen von halogenisierten Indigofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den für Indigo üblichen Chromatätzfarben

solche Stoffe zusetzt, welche imstande sind, als Sauerstoffüberträger zu wirken.

Vergl. A. Radkiewicz, Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie V, 425, 436.

No. 173878. (F. 17620.) KL. 8 n. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Neuerung in dem Verfahren des Indigodruckes.

Vom 26. Mai 1903.

Ausgelegt den 15. Februar 1904. — Erteilt den 15. März 1906.

Zur Erzeugung oder Fixierung von Indigo auf dem Druckwege kommen, abgesehen von einigen alten nun gänzlich verlassenen Methoden, folgende Verfahren in Betracht:

1. Erzeugung von Indigo auf der Faser mit Hilfe der Orthonitrophenylpropionsäure und des Orthonitrophenylmilchsäureketons (Indigosalz Kalle).

2. Fixieren von Indigo durch Dampf- farben auf dem Küpenwege unter Verwendung von Glykose oder Hydrosulfiten als Reduktionsmittel.

Von den beiden unter 1. genannten Verfahren der Indigosynthese auf der Faser hat nur die Verwendung des Indigosalzes Bedeutung gewonnen, trotzdem die Möglichkeit der Herstellung sehr dunkler Nuancen und die Kombinationsfähigkeit mit Farbstoffen, welche der erforderlichen Passage in stark alkalischen Entwicklungsbädern nicht zu widerstehen vermögen, ausgeschlossen ist.

Der von der Firma Schlieper & Baum zu Elberfeld erfundene Glukosedruck ist hingegen durch die volle Ausnutzung des Indigos ausgezeichnet und übertrifft hierin weitaus die bislang bekannten Indigohydrosulfitdruckmethoden.

Das Hydrosulfitdruckverfahren, das schon lange bekannt ist, bereitet in der Praxis große Schwierigkeiten durch die schon in der Kälte auftretende starke Zersetzlichkeit des Reduktionsmittels und ergab eine auch nicht annähernd genügende Ausnutzung des Indigos, trotzdem es inzwischen nun gelungen war, Hydrosulfite von ziemlich guter Haltbarkeit herzustellen,

Die Formaldehyd-Hydrosulfitverbindung für sich im Indigodruck verwendet ergibt zwar gleichmäßige Resultate, aber vom ökonomischen Standpunkt aus betrachtet arbeitet das Verfahren weniger gut und ist zur Erzielung dunkelster Indigodruckfarben weniger geeignet, da der Farbstoff nicht zur vollständigen Entwicklung kommt und deshalb zum Teil verloren geht.

Es wurde nun die wichtige und überraschende Beobachtung gemacht, daß unter Verwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen bei Gegenwart sehr starker ätzender Alkalien eine volle Ausnutzung des Farbstoffes (Indigo) zu erreichen ist.

Während man bisher bei der Bereitung von Indigohydrosulfitdruckfarben das zur Lösung des Indigoweiß notwendige Alkali in Form von Salzen flüchtiger Säuren (Na_2CO_3 , $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ usw.) anwendete, kann man ohne Schädigung der Haltbarkeit der Druckfarben diesen ätzende Alkalien in großen Mengen zusetzen und erzielt hierdurch eine vorzügliche Ausnutzung des Indigos und eine wesentliche Ersparnis an Reduktionsmittel.

Gegenüber dem Glukosedruck bietet das Verfahren folgende Vorteile:

1. größere Einfachheit, indem Farbstoff und Reduktionsmittel in einer Operation auf die Faser gebracht werden. Man erspart also die umständliche und teuere Vorbehandlung der zu bedruckenden Ware mit Glukoselösung. Auch wird das Reduktionsmittel im Vergleich zu dem Glukosedruck bei dem vorliegenden Verfahren besser ausgenutzt, da ja bei ersterem das auf den nicht bedruckten

Stellen befindliche Reduktionsmittel (Glukose) verloren geht;

2. sicheres Arbeiten, da die zur Erzielung des günstigsten Effektes erforderlichen Versuchsbedingungen leichter einzuhalten sind als beim Glukosedruck, welcher, wie bekannt, stets besondere Sorgfalt und Beaufsichtigung erfordert. Außerdem hat das vorliegende Verfahren auf alizarinrot gefärbten Stoff die gleiche Wirkung wie der sogenannte Glukosedruck. Das Alizarinrot wird durch die reduzierende Wirkung der Hydrosulfitverbindungen zerstört und der Indigo fixiert. Selbstverständlich ist es, daß die Druckfarbe ohne Indigo zum Weißätzen des Türkischrot benutzt werden kann. Das so herstellbare Weiß ist von tadelloser Reinheit.

Zur Veranschaulichung des Verfahrens diene folgendes Beispiel:

Dampfindigoblaudruckfarbe.	
A.	120 g Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits werden in
	50 g Wasser bei 40 bis 50° C gelöst, abgekühlt und langsam eingerührt in
	500 g alkalische Gummiverdickung.
B.	150 g Indigoteig 20 pCt werden mit
	180 g alkalischer Gummiverdickung ver-rührt, abgekühlt und A. in B. eingerührt
1 kg.	

Alkalische Gummiverdickung.

120 g Gomme industrielle (E. Bernhard & Cie., Mühlhausen i. E.) werden in

430 g heißem Wasser aufgelöst und nach dem Abkühlen langsam und unter fortwährendem Kühlen

450 g festes Ätznatron zugegeben

1 kg.

Der gebleichte event. türkischrot gefärbte (nicht präparierte) Baumwollstoff wird mit der Dampfindigoblaudruckfarbe bedruckt, sehr gut getrocknet und hierauf 2 bis 3 Minuten bei 99 bis 100° C im Mather-Platt-Dampfkasten gedämpft. Sodann wird gut gewaschen, wobei das Indigoweiß durch freiwillige Oxydation in Indigoblau übergeht, event. noch gesäuert und geseift.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Indigodrucks auf weißem oder türkischrot gefärbtem, nicht präpariertem Baumwollstoff, gekennzeichnet durch die Anwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165280 und durch die gleichzeitige Verwendung starker ätzender Alkalien in den Druckfarben.

Fr. P. 338834 vom 30. Mai 1903.

No. 179454. (F. 17776.) KL. 8 n. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Neuerung in dem Verfahren des Indigodrucks.

Zusatz zum Patente 173878 vom 26. Mai 1903.

Vom 8. Juli 1903.

Ausgelegt den 17. November 1904. — Erteilt den 5. November 1906.

Das Patent 173878 schützt ein Verfahren des Indigodrucks mittelst stark alkalischer Druckfarben unter gleichzeitiger Anwendung der haltbaren Hydrosulfitverbindungen des Patentes 165280, die eine volle Ausnutzung des Farbstoffs ermöglichen.

Es hat sich aber als Nachteil bei diesem Verfahren herausgestellt, daß eine längere Dämpfdauer im Vergleiche zum Glukosedruck erforderlich ist, wodurch die Produktionsfähigkeit vermindert wird.

Es ist nun gefunden worden, daß ein Zusatz von Glukose zur alkalischen Indigohydrosulfitfarbe diesen Übelstand beseitigt, indem hierdurch ohne Beeinflussung der Haltbarkeit der Druckfarbe und ohne Beeinträchtigung der Ausnutzung des Farbstoffs eine ganz wesentliche Verminderung der notwendigen Dämpfdauer erreicht wird. Der Zusatz von Glukose hat auch ferner noch die günstige Wirkung, daß eine geringere Menge der teureren Formaldehydhydrosulfitverbindung erforderlich ist.

Dieser vorteilhafte Einfluß der Glukose ist insofern überraschend, als sich diese bislang als Reduktionsmittel in der Druckfarbe zur Ausnutzung des Indigos nicht geeignet erwies, und es bedurfte daher, um die Glukose für den Indigodruck nutzbar zu machen, der Ausarbeitung eines besonderen umständlichen (des sogenannten Schlieper-Baumschen) Verfahrens.

Beispiel:

650 g alkal. Britishgumverdickung,
 150 g Indigoteig, 20 pCt,
 90 g Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, gelöst in
 40 ccm Wasser, und kalt zugegeben
 50 g Glukose,
 20 ccm Wasser,
 1000 g.

Alkalische Britishgumverdickung:

100 g Britishgum,
 900 g Natronlauge, 40° Bé.
 1000 g.

Man druckt auf nicht präpariertem Stoff, trocknet und dämpft 1 bis 2½ Minute bei 100° C im luftfreien Dampfe. Hierauf waschen und seifen.

Patent-Anspruch:

Verbesserung des Verfahrens des Patentes 173878, dadurch gekennzeichnet, daß man der alkalischen Indigodruckfarbe außer den haltbaren, nach dem Verfahren des Patentes 165280 erhältlichen Hydrosulfidverbindungen noch Glukose als Reduktionsmittel zusetzt.

No. 163276. (R. 17550.) KL. 8D. JULIUS RIBBERT IN HAUS HÜNENPFORTE
 B. HOHENLIMBURG.

Indigodruckverfahren.

Vom 10. Dezember 1902.

Ausgelegt den 28. Mai 1903. — Erteilt den 24. Juli 1905.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Indigoartikeln, nach dem die Rückseite der Ware ganz beliebig heller gefärbt werden kann als die Vorderseite. Es ist nämlich gefunden worden, daß die Pappreserven, wie sie gewöhnlich und allgemein bei dem Blaudruckverfahren zur Anwendung kommen, auch bei dem Indigodruckverfahren Anwendung finden können, weil sie auch hier reservierend wirken, und daß diese Reserven, nachdem sie bei dem Druckverfahren reservierend gewirkt haben, ihre reservierende Wirkung, und zwar auch in der Kontinüeküpe weiter beibehalten.

Unter Blaudruckverfahren wird, wie dies in den Blaudruckereien üblich ist, das Färbeverfahren für Indigo verstanden, nach welchem die weiße Ware zuerst mit dem Reservepapp bedruckt, dann getrocknet und in die Küpe, die den reduzierten Indigo enthält, gebracht, herausgenommen und an der Luft oxydiert wird, wobei die Ware dann verschiedene Male in die Küpe gebracht und weiter oxydiert wird, je nach der Nuance, die man erzielen will.

Bisher hat man geglaubt, bei dem Indigodruckverfahren könne einzig und allein Schwefel als Reservage dienen; es hat sich aber gezeigt, daß die gewöhnlichen Pappreserven selbst bessere Resultate und klarere Umrisse der Dessins ergeben als die Schwefelreserven.

Unter Indigodruckverfahren wird, wie üblich, dasjenige Färbeverfahren für Indigo verstanden, bei dem die weiße Ware zunächst mit einem Reduktionsmittel (Glukose) imprägniert, dann getrocknet wird. Hierauf wird die Reserve (bisher nur Schwefel) aufgedruckt, getrocknet und der geeignet verdickte alkalische Indigoteig aufgedruckt oder aufgeflatscht und schließlich gedämpft, wodurch die Reduktion des Indigos (durch Glukose) erfolgt. Nach dem Dämpfen wird der Indigo auf der Faser befestigt, was durch Passieren durch Wasser, um das Alkali zu entfernen, und Oxydation an der Luft geschieht. Das Blaudruckverfahren unterscheidet sich also von dem Indigodruckverfahren im wesentlichen dadurch, daß bei ersterem die Ware in der reduzierten Indigolösung getränkt, bei dem letzteren der Indigo nicht reduziert aufgedruckt und erst auf der Ware selbst reduziert wird.

Vermittelt dieser Untersuchung ist man nun in der Lage, sowohl die allgemein üblichen Verfahren zur Herstellung von Indigoartikeln außerordentlich viel einfacher zu gestalten als auch schönere, reibchtere Ware mit einer Rückseite, die ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite beliebig hell gefärbt ist, herzustellen.

Das Verfahren soll an folgenden Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Wie gewöhnlich bei dem Indigodruckverfahren, wird die Ware mit einem Reduktionsmittel für den Indigo, also z. B. mit einer Glukose- bzw. Traubenzuckerlösung von ungefähr 8° Bé., imprägniert und getrocknet. Sodann wird entweder auf der Walzendruckmaschine oder der Perrotine eine bei dem Blaudruckverfahren übliche Reservepappmasse aufgedruckt von etwa nachstehender Zusammensetzung:

- 24 kg Grünspanansatz (1 Teil Grünspan, 1 Teil Wasser),
- 12 kg Blaustein (Kupfervitriol),
- 10 l Wasser,
- 16 kg Kaolin,
- 46 kg schwefelsaures Blei,
- 14 kg gebrannte Stärke,
- 32 kg salpetersaures Blei,
- 20 kg Bleizucker,
- 40 kg Gummilösung 1:1,
- 5 kg Kupfernitrat,
- 2 kg Alaun,

oder falls weiß neben Buntreserven erzeugt werden soll, wendet man für weiß eine von Bleisalzen freie Reservage nachstehender Zusammensetzung an:

- 1000 g Maisstärke,
- 2000 g British Gum,
- 2500 g Wasser,
- 18¹/₂ kg Natronlauge 37° Bé.,
- 12 kg Indigoansatz

Die Zusammensetzung der Indigodruckfarbe bezüglich ihres Gehalts an Indigo wird natürlich der jeweilig zu erzielenden Nuance entsprechend geändert.

Nach dem Überdrucke bzw. Überflatschen mit der Indigodruckfarbe wird gut getrocknet, und die Ware wird dann während 20 bis 30 Sekunden in einem entsprechenden Continuedämpfer zwecks Reduktion des aufgedruckten Indigos gedämpft. Die Ware wird nun entwickelt, indem sie mit Wasser bzw. mit Säure gewaschen wird, wobei auf der bedruckten Seite die echte Indigofarbe mit den außerordentlich scharfen Musterungen hervorgerufen wird. Die Ware kann nun verwendet oder in ganz beliebiger Weise weiterbehandelt und mit Indigo- oder anderen Farben bzw. Musterungen bedruckt und versehen werden.

Die Anwendung der Pappreserve ergibt eine Reihe von Vorteilen. Die Pappreserven können nämlich in bekannter Weise durch Nachbehandeln verändert, z. B. chomiert werden. Es ist weiter gefunden worden, daß die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Ware noch in der Küpe weiter gefärbt werden

- 12 kg Grünspanansatz (1 Teil Grünspan, 1 Teil Wasser),
- 6 kg Blaustein (Kupfervitriol),
- 2 kg Zinkvitriol,
- 2 kg Kupferacetat,
- 1 l Essigsäure,
- 5 l Wasser,
- 16 kg China Clay,
- 5 kg gebrannte Stärke,
- 20 kg Gummilösung 1:1,
- 3 kg Kupfernitrat.

Bemerkt wird hierzu, daß, wie auch sonst, das Verfahren an die Zusammensetzung der Reserve, wie oben beispielsweise angegeben, nicht streng gebunden ist. Die Reserven können in bezug auf ihre Zusammensetzung auch Änderungen erfahren, wie man andererseits auch noch andere Salze, wie Mangan-, Nickel- usw., zum Reservieren benutzen kann.

Nachdem die mit der Reserve bedruckte Ware getrocknet ist, wird die bedruckte rechte Seite mit einer alkalischen Indigodruckfarbe überflatscht bzw. ganz oder teilweise überdruckt, von beispielsweise folgender Zusammensetzung:

Indigoansatz:

- 87 kg Indigo 20 pCt Teig,
- 68 kg Natronlauge 37° Bé.,
- 58 kg Ätznatron fest.

Das Ganze auf 250 kg gebracht.

kann, indem die Pappreserven ihre reservierende Wirkung auch hier noch beibehalten, wodurch sich ganz neue Effekte erzielen lassen. Das Färben könnte natürlich sowohl in der Senk- als auch in der Continueküpe geschehen. Da jedoch die Continueküpe viele Vorteile bietet und ohne weiteres anwendbar ist, so wird man natürlich die Continueküpe vorziehen. Die Ausführung des Verfahrens geschieht folgendermaßen:

Die wie in Beispiel 1 behandelte Ware, die mit Glukose behandelt, mit der gewöhnlichen Reserve bedruckt, mit Indigo überflatscht und gedämpft ist, wird, ohne daß sie vorher gewaschen zu werden braucht, direkt in die Continueküpe eingeführt und erhält so viel Züge in der Küpe, wie zur gewünschten Nuancierung der Rückseite erforderlich ist. Wenn die Ware aus der Continueküpe austritt, hat sich der nach dem Indigoverfahren aufgeflatschte und reduzierte Indigo oxydiert, und die Rückseite ist ebenfalls gefärbt. Durch den Dämpfprozeß im Indigodruckverfahren haben sich die Reserven sogar noch außerordentlich verfestigt. Wird nun die Ware mit

Säure behandelt und gewaschen, so wird der Reservepapp entfernt, und die Ware erscheint mit Dessins versehen, auf der Vorderseite dunkel und auf der Rückseite heller gefärbt.

Es ist ersichtlich, daß dieses Verfahren gestattet, ganz unabhängig von der Färbung der Vorderseite die Rückseite beliebig heller zu färben. Mit Schwefelreserve wäre diese Weiterbehandlung in der Continueküpe nicht möglich, da diese Reserve, wie sich gezeigt hat, keineswegs die Continueküpe aushält, so daß die Dessins nicht weiß bleiben, sondern zerstört und gefärbt werden.

Man kann natürlich auch auf der Rückseite durch Aufdrucken von Reserve eine beliebige Musterung erzielen. Überhaupt können, ohne daß an dem Wesen der Erfindung etwas geändert wird, die allgemeinen Modifikationen in den Färbungen durch Ätzreserven und dergl. vorgenommen werden; auch kann der Pappreserve Schwefelreserve zugesetzt werden.

Bei dem bisher üblichen Blaudruck mit Pappreserven war es nicht möglich, auf der Continueküpe Unterschiede bezüglich der Färbung der Vorder- und Rückseite der Ware herzustellen. Auf der Continueküpe konnte man nur Ware herstellen, die auf der Vorder- und Rückseite gleichmäßig gefärbt ist. Auf der Senkküpe konnte man die Rückseite zwar heller als die Vorderseite herstellen, dies war jedoch nur dadurch möglich, daß die Ware mit den Rückseiten aufeinandergelegt und auf den Sternreifen aufgespannt wurde: ein Verfahren, welches bei der Continueküpe sich nicht ausführen ließ. Färbte man aber auf der Senkküpe in der angegebenen Weise, so wurde die Rückseite immer fleckig; man sah ferner an der Kante der Ware die sogenannten Hakenflecken; ferner konnte man auch die Rückseite nicht beliebig heller färben als die Vorderseite. Außerdem ließ sich hier eine gemusterte Rückseite nicht herstellen, weil die unvermeidlichen Flecken auf der Rückseite der Ware diese ohne weiteres verunstalteten. Durch vorliegendes Verfahren ist es jedoch nach jeder Richtung hin möglich, die weitgehendsten Unterschiede in der Färbung der beiden Seiten

zu erreichen, was für die Blaudruckfabrikation einen ganz bedeutenden technischen Fortschritt bedeutet. Man hat es daher in der Hand, sämtliche Indigoartikel, die seither auf der Senkküpe gefärbt wurden, nunmehr auf der Continueküpe färben zu können, was unter den oben aufgeführten Vorteilen auch noch den darbietet, daß die Handarbeit bei der Continueküpe auf ein Mindestmaß beschränkt ist. Außerdem sind die nach dem Druckverfahren und auf der Indigoküpe hergestellten Färbungen viel brillanter und reibechter.

Patent-Anspruch:

1. Indigodruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. Glukose, imprägnierte, dann getrocknete Ware mit einem gewöhnlichen Reservepapp, wie er bei dem Blaudruckverfahren sonst Anwendung findet, eventuell auch unter Zusatz von anderen reservierend oder ätzend wirkenden Stoffen bedruckt, getrocknet und mit einer alkalischen Indigodruckpaste überflatscht oder überdruckt und dann in bekannter Weise gedämpft wird, worauf der Stoff dann entwickelt wird oder in beliebiger Weise zur Erzeugung anderer Farben oder Effekten weiter behandelt werden kann.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, zur Herstellung von beliebigen Indigoartikeln mit dunkler Vorderseite und unabhängig von der Vorderseite hellerer Rückseite, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren des Anspruchs 1 behandelte, mit Reservepapp usw. einseitig bedruckte oder überflatschte, dann im Dämpfer reduzierte Ware in die Continueküpe gebracht und dort bis zur gewünschten Färbung der Rückseite ausgefärbt, wie üblich gewaschen und gesäuert wird.

Fr. P. 327763 vom 27. Dezember 1902.

No. 176426. (R. 21348.) KL. 8n. PAUL RIBBERT IN HAUS HÜNENPFORTE
B. HOHENLIMBURG.

**Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittelst Hydrosulfiten
ätzbaren Färbungen.**

Vom 6. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 10. September 1906.

Es war bisher nicht möglich, unter dem echten sogen. Blaurotartikel, wie er durch Aufdruck von Küpenfarbstoffen, z. B. Indigo, Indanthren, mittelst Hydrosulfiten auf mit Paranitranilinrot gefärbte Ware hergestellt wird, weiße und bunte Ätzen zu erhalten. Unechte Ausführungen lassen sich mit Hilfe basischer Farbstoffe, z. B. Acetinblau, Triphenylmethanfarbstoffe unter Paranitranilin reserviert (Rolf'scher Tanninreserveartikel), durch einfache Ätzungen mittelst Hydrosulfiten herstellen. Diese basischen Farbstoffe entsprechen aber durchaus nicht den erforderlichen Echtheitsbedingungen. Dianisidinnaphtholblau neben Pararot kommt wegen seiner Schweißunechtheit nicht in Frage, ebensowenig das alkaliunechte Berlinerblau unter oder neben Pararot.

Dagegen gelang es bisher nicht, echte Küpenfarbstoffe, z. B. Indanthren, Flavanthren usw., auf Paranitranilinrot und andere echte Ausfärbungen aufgedruckt weiß und farbig zu reservieren.

Es ist nun gefunden worden, daß, wenn man die als Ätze wirkenden haltbaren Hydrosulfitverbindungen mit Metallsalzreserven zusammenbringt, es möglich ist, den Grund zu ätzen und gleichzeitig die Aufdruckküpenfarbstoffe zu reservieren. Die Versuche haben gezeigt, daß Ätze und Reserve sich nicht gegenseitig in ihrer Wirkung beeinträchtigen, und daß man sowohl sehr scharfe Ätzungen als auch Reservierungen erhalten kann. Zur Herstellung dieser Ätzreserven fügt man zu den Ätzen, die aus haltbaren Hydrosulfitverbindungen bestehen, Metallsalze, wie z. B. Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat u. dergl., zu.

Das Ergebnis, welches mit diesen Ätzreserven erreicht wird, ist überraschend; denn unerwarteterweise reservieren die bisher meistens in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Kupfersalzen, Nitraten, Chloraten, angewendeten Metallsalze, wie sich aus dem vorliegenden Verfahren ergibt, auch in Gegenwart eines Reduktionsmittels Küpenfarbstoffe, während das Reduktionsmittel, wie z. B. Hydrosulfit N F, Rongalit B oder C usw., in der Überdruckfarbe selbst als Fixierungsmittel wirkt. Man mußte annehmen, daß diese Küpenfarbstoffe an der Stelle, wo dieses Reduktionsmittel aufgedruckt ist, sich um so eher fixieren würden und die

an der gleichen Stelle vorhandene Reserve demnach ihre Wirkung nicht äußern würde.

Mit den Ätzreserven gemäß vorliegendem Verfahren erhält man vollständig neue Druckartikel, die außerordentlich echt sind. Denn die Überdruckfarben sind nicht nur durchaus echt, sondern es gibt auch unter den Farbstoffen, die sich hier als Grundierung eignen, d. h. die sich mit Hydrosulfit ätzen lassen, solche, die allen Anforderungen auf Echtheit genügen, wie z. B. Paranitranilinrot.

Es ist ferner möglich, die Ätzreserven selbst wieder vollständig echt zu illuminieren. Die Gelbätzreserve wird durch Aufdrucken einer Ätzreserve, die Bleisalze enthält, und nachheriges Chromieren erhalten, genau wie bei den Blaudruckpappartikeln.

Will man Weiß neben Gelb als Ätzreserve drucken, so nimmt man für Weiß eine Ätzreserve, welche keine Bleisalze, sondern andere Metallsalze als Reservierungsmittel enthält. Eine vollständig echte Blauätzreserve wird erhalten, indem man Beizenfarbstoffe, die gegen Hydrosulfit widerstandsfähig sind und sich schon durch kurzes Dämpfen (3 Minuten) mit Metallsalzen (Beizen) fixieren, z. B. Chromoglauzin V M Teig (Höchst), den Ätzreserven zugibt. Dabei erhält man Grün durch Hinzufügung solcher Farbstoffe zu einer Bleiätzreserve und nachheriges Chromieren.

Zur Herstellung dieser Artikel druckt man auf Färbungen, die mittelst Farbstoffen hergestellt sind, die sich durch Hydrosulfit ätzen lassen, wie z. B. Paranitranilinrot, wie solches durch Kuppeln von β -Naphthol und diazotiertem Paranitranilin auf der Faser hergestellt wird, diese Ätzreserven auf. Nach dem Trocknen überdruckt man mit einem Küpenfarbstoff, z. B. Indanthren, Flavanthren usw., und trocknet. Sodann wird 3 Minuten bei 103° in Matherplatt gedämpft, dann wäscht man und chromiert, falls eine Gelb- oder Grünätzreserve resultieren soll. Alsdann wird gut geseift.

Beispiele von Ätzreserven.

1. Ätzreserve mit Bleisalzen.

British gum	100
China Clay oder gebrannte Stärke	60
Wasser	140
Gummilösung 1 : 1	30 bis 60
Hydrosulfit N F Höchst	300 bis 350

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis genügend Wasser verdampft ist und das Ganze gut dick geworden ist. Alsdann kalt rühren.

Hinzugeben:

Bleisulfatpaste . . . 200 bis 300
Bleiacetat 180 bis 200

Man läßt die Druckfarbe längere Zeit stehen, alsdann wird gut gemahlen.

2. Weißätzreserven ohne Bleisalze.

British gum 100 g
China Clay oder gebrannte Stärke 60 g
Wasser 140 g
Gummilösung 30 bis 60 g
Hydrosulfit N F Höchst 250 bis 350 g

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick. Einrühren in Schwefelzink (frisch gefällt), Lithopon oder eine Kombination von diesen beiden 250 bis 350 g. Auf dem Wasserbade erhitzt, bis wieder gut dick.

Hinzugeben:

Zinkacetat 60 bis 120 g
Essigsäure Tonerde 8 pCt . . 40 bis 80 cem.

Längere Zeit stehen lassen, alsdann gut mahlen.

3. Blauätzreserve.

a) Druckfarbe.

British gum 80
Gebrannte Stärke . . . 40
Wasser 110
Gummilösung 1:1 . . . 20 bis 40
Hydrosulfit N F Höchst 180 bis 220

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick, sodann abkühlen.

Hinzugeben:

Bleisulfat 200 bis 250
Schwefligsaures Blei frisch gefällte Paste 100 bis 120
Bleiacetat 100 bis 120
Chromoglauzin Stamm 160 bis 250

Längere Zeit stehen lassen, alsdann mahlen.

b) Chromoglauzin Stamm.

British gum 68 bis 95
Wasser 60 bis 85
Gummilösung 1:1 20 bis 27

Auf dem Wasserbade erhitzen, bis gut dick, abkühlen.

Mit Gummilösung einstellen auf 132 bis 180
Chromoglauzin in V M Teig
(B. A. S. F.) 10 bis 25
Grünes Chromacetat 18 bis 45
160 bis 250

Beispiel von Überdruckfarben.

1. Indanthren-Überdruckfarbe.

a) Verdickung.

Gummilösung 1:1 200
Dextrin 80
Natronlauge 40° Bé. . . 400
680

b) Druckfarbe.

Verdickung 540 bis 410
Festes Ätznatron 0 bis 50
Rongalit B (B. A. S. F.) 280 bis 320
Indanthren S Teig (B. A. S. F.) 180 bis 220
1000 bis 1000

Druckfarbe mahlen.

2. Flavanthren-Überdruckfarbe.

a) Verdickung.

Dextrin 200
Kaolin 150
Wasser 300
Festes Ätznatron . . . 350
1000

b) Druckfarbe.

Verdickung 540 bis 460
Rongalit B 330 bis 370
Flavanthren Teig (B. A. S. F.) 130 bis 170
1000 bis 1000

Druckfarbe mahlen.

Die Druckfarben müssen so hergestellt werden, daß man einen genügend steifen Papp erhält, der die bei Reservierungen erforderliche Deck- und Schutzkraft besitzt. Deshalb müssen die Ätzreserven, bevor sie gedruckt werden, möglichst zweimal 24 Stunden stehen und werden erst dann in der Mühle gut gemahlen. Die Druckfarben sind gut haltbar, verlieren auch nach mehreren Tagen nicht ihre Ätzkraft.

Das Drucken der Ätzreserven geschieht entweder mit Modeln (Perrotinen) oder Kupferwalzen, die mit tiefer Pappgravur versehen sind, wie sie beim Blaudruckpappartikel verwendet werden. Dabei müssen die Ätzreserven für Perrotinendruck weniger dick als jene für Kupferwalzendruck sein, und für letztere richtet

sich die Zusammensetzung der Ätzreserven auch wieder nach der Tiefe der Gravur.

Das Überdrucken mit den Überdruckfarben hat wegen deren starker Alkalität mit seichten Walzen zu geschehen, da sonst keine klaren Farben erzielt werden. Daher müssen besonders noch diese Überdruckfarben nach der Tiefe der Gravuren eingestellt werden.

Das Dämpfen wird im Matherplatt-schneldämpfer vorgenommen. Man dämpft 3 bis 3 $\frac{1}{2}$ Minuten bei 103 bis 106°. Dabei ist es sowohl für die Entwicklung der Überdruckfarbe als auch im besonderen für die Wirkung der Ätzreserven notwendig, die besonders beim Dämpfen von Küpenfarbendruckern erforderlichen Vorsichtsmaßregeln genau zu beobachten. Der Dampf darf nicht zu trocken sein; er muß die richtige Temperatur haben, und es darf keine Luft in den Dampfapparat eintreten können. Bei den Buntätzreserven, die Farbstoffe enthalten, welche durch Hydrosulfit in Leukobasen umgewandelt werden, hat das Waschen nach dem Dämpfen der Entwicklung der Farben wegen erst nach einiger Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) zu geschehen. Die Ware bleibt

dann noch so lange im Wasser (fließenden) liegen, bis der Farbstoff der Buntätzreserve vollständig entwickelt ist. Erst dann wird abgeseift.

Das Seifen geschieht bei 60 bis 80° während 2 bis 3 Minuten. Es ist dies ein Haupterfordernis, wenn klare Überdruckfarben erhalten werden sollen.

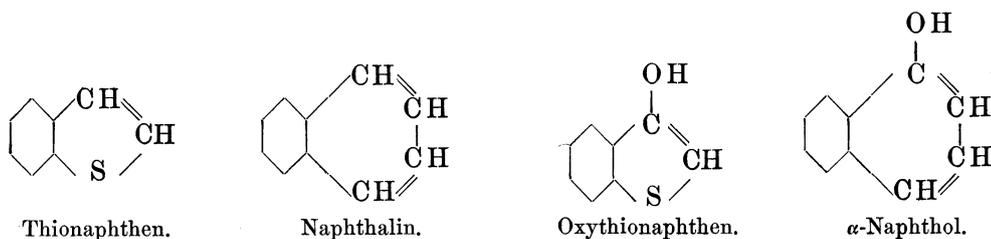
Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittelst Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Färbung eine Hydrosulfitätze aufdruckt, die neben Hydrosulfiten gleichzeitig den darüber zu druckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat usw., enthält, worauf nach Aufdruck des Küpenfarbstoffes in bekannter Weise gedämpft und gewaschen wird.

Fr. P. 368335 vom 24. Juli 1906.

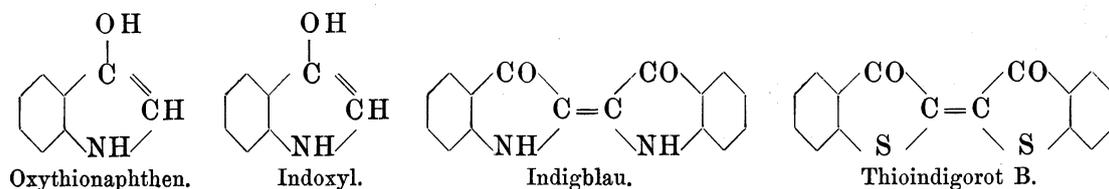
Thionaphthenfarbstoffe.

Diese Gruppe umfaßt eine Anzahl von Verbindungen, die einen Thionaphthenkomplex C_8H_6S enthalten. Die bereits früher dargestellte Muttersubstanz, das Thionaphthen, besitzt eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Naphthalin, die auch in den entsprechenden Derivaten hervortritt; das dem α -Naphthol analoge Oxythionaphthen läßt sich wie das α -Naphthol mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen vereinigen und geht durch Oxydationsmittel über ein ungefärbtes, dem Dinaphthol entsprechendes Produkt in eine gefärbte dimolekulare Verbindung über, die sich aber von dem analogen Oxydationsprodukt des α -Naphthols durch eine viel größere Beständigkeit, durch reinere rote Nuance und durch die Verwandtschaft ihres Leukoderivats zur pflanzlichen und tierischen Faser auszeichnet — eine Eigenschaft, welche keineswegs allen Leukoverbindungen unlöslicher Farbstoffen in technisch verwertbarem Maße zukommt.



Letzteres Verhalten in Verbindung mit der großen Widerstandsfähigkeit dieser und analoger Verbindungen gegen Licht und Oxydationsmittel bedingen ihren technischen Wert, der noch dadurch erhöht wird, daß die Farbstoffe auch wie Schwefelfarbstoffe gefärbt und daher färberisch als die ersten rein roten Repräsentanten dieser Gruppe aufgefaßt werden können.

Eine weitere Analogie zeigen diese Verbindungen mit dem Indigblau und verschiedenen Körpern dieser Gruppe. Das Oxythionaphthen läßt sich mit dem Indoxyl in Parallele stellen, mit welchem es die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden (und Ketonen) sowie die Oxydationsfähigkeit zu Farbstoff teilt, und letzterer läßt sich demnach auch als ein Indigblau auffassen, in welchem die NH-Gruppen durch Schwefel ersetzt sind.



Die wichtigsten der in den Patenten dieser Gruppe beschriebenen Verbindungen wurden zuerst von P. Friedlaender dargestellt. Die technische Ausarbeitung dieses

Gebietes ist das Verdienst der Firma Kalle & Co., welche zwei hierher gehörige Farbstoffe als Thioindigorot B und Thioindigoscharlach in den Handel brachte (siehe unten).

Das Interesse, welches sie in Fachkreisen erregten, geht schon aus der großen Zahl der einschlägigen Patente hervor, an welche sich zahlreiche Patentanmeldungen fast aller Farbenfabriken anschließen, die in dem vorliegenden Bande größtenteils auch nicht berücksichtigt werden konnten.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Thionaphthenfarbstoffe bilden in erster Linie Thioglykolsäuren der aromatischen Reihe, die nach den vorliegenden Patenten nach verschiedenen Methoden erhalten werden können.

1. Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf aromatische Merkapthane bei Gegenwart von Alkalien. Die Umsetzung

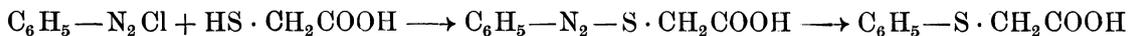


vollzieht sich leicht und quantitativ, und die Chloressigsäure wirkt auch bei Anwesenheit etwaiger anderer reaktionsfähiger Gruppen (NH_2 , OH) zunächst nur auf die SH-Gruppe ein.

(Aus o-Aminophenylmercaptan entsteht z. B. ausschließlich $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$ o-Aminophenylthioglykolsäure resp. deren Anhydrid. Auch die Thiosalicylsäure setzt sich im Gegensatz zur Salicylsäure unerwartet glatt mit Chloressigsäure um.)

Die erforderlichen Merkapthane waren bisher technisch kaum zugänglich, da die üblichen Darstellungsmethoden aus Diazoniumverbindungen sowie durch Reduktion von Sulfochloriden resp. Sulfinsäuren teils sehr ungenügende Ausbeuten ergeben, teils sehr umständlich und kostspielig sind. Speziell für die Beschaffung der in erster Linie in Betracht kommenden Phenylmercaptan-o-karbonsäure oder Thiosalicylsäure reichten die bisherigen Methoden (vergl. D. R. P. 69073, B. III S. 903) nicht aus; doch gelingt es, die Säure (resp. ihr Di- oder Polysulfid) in sehr glatter Reaktion durch Einwirkung von Natrium(poly)sulfiden auf diazotierte Anthranilsäure zu gewinnen (Kalle & Co., Pat.anm. K. 32070); auch läßt sich dieselbe durch Erhitzen von o-Halogenbenzoesäure mit Natriumsulfhydrat usw. (L. Cassella & Co., D. R. P. 189200, Pat.anm. 14831) erhalten.

2. In einer Operation gelingt die Darstellung der Arylthioglykolsäuren aus den entsprechenden Amininen, wenn man auf deren Diazoniumverbindungen in wässriger Lösung Thioglykolsäure einwirken läßt, deren Beschaffung nach D. R. P. 180875 S. 81 keine Schwierigkeiten bietet. Die zunächst quantitativ entstehenden Diazoniumthioglykolate zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Stickstoffentwicklung und Bildung der betreffenden Arylthioglykolsäuren:



und diese Zersetzung liefert speziell bei der Anthranilsäure eine fast quantitative Ausbeute an Phenylthioglykol-o-karbonsäure. Vergl. hierüber Kalle & Co., Pat.anm. K. 29850, 30153, 30451, D. R. P. 181658.

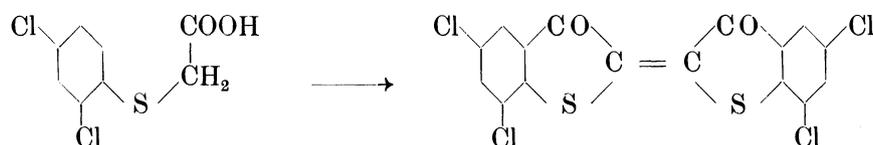
3. Eine Anzahl nitrosubstituierter Arylthioglykolsäuren läßt sich durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf Chlornitroverbindungen mit reaktionsfähigem Chlor erhalten; so Dinitrophenylthioglykolsäure aus Chlor-2·4-dinitrobenzol:



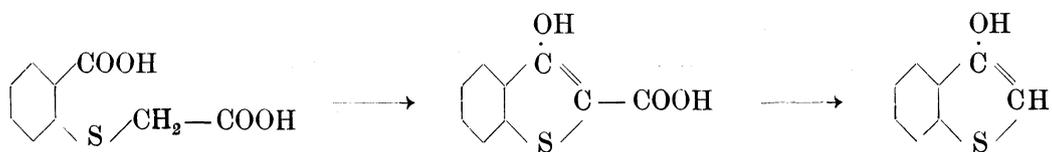
Vergl. hierüber Kalle & Co. Pat.anm. K. 31030.

Bei der Einwirkung von konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure werden die nach einer der vorstehenden Verfahren erhältlichen Arylthioglykolsäuren in Farbstoffe übergeführt, deren Bildung im D. R. P. 177345, 177346, 177347, Pat.anm.

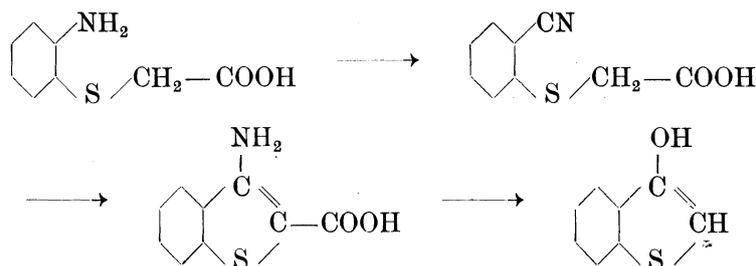
K. 31163 von Kalle & Co. beschrieben ist. Offenbar wirkt hier die Schwefelsäure wasserentziehend, unter Bildung des Thionaphthenringes und oxydierend (unter Entwicklung von SO_2), in vielen Fällen aber auch gleichzeitig sulfurierend, so daß als Endresultat der Reaktion mehr oder weniger leicht lösliche Sulfosäuren resultieren. Dagegen bilden sich wasserunlösliche unsulfurierte Farbstoffe, wenn der Benzolkern der Arylthioglykolsäure substituierende Gruppen enthält, welche die Sulfurierung verhindern; die Reaktion läßt sich dann in folgender Weise formulieren:



Wesentlich leichter vollzieht sich (wie auch bei den Indoxylsynthesen) der Ringschluß unter Bildung eines Thionaphthenkomplexes bei *o*-karboxylierten Arylthioglykolsäuren. Phenylthioglykol-*o*-karbonsäure verliert Wasser schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur (mit oder ohne Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel), und die gleiche Reaktion beginnt beim Erhitzen der Säure mit Alkalien schon wenig über 100° . Das Reaktionsprodukt ist hier zunächst Oxythionaphthenkarbonsäure, die aber je nach den Versuchsbedingungen sehr leicht Kohlensäure verliert und in das (dem α -Naphthol resp. Indoxyl entsprechende) Oxythionaphthen übergeht.

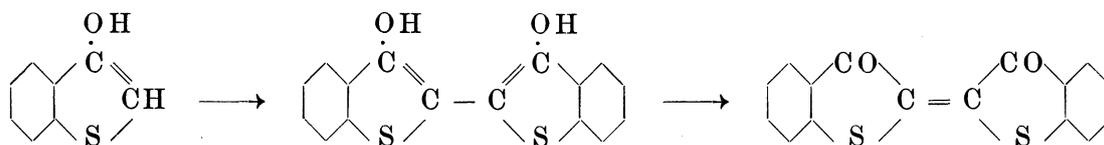


Dieselben Verbindungen können nach D. R. P. 184496 (Kalle & Co.) noch auf folgendem, etwas abweichendem Wege erhalten werden. In der aus *o*-Aminophenylmercaptan und Chloressigsäure erhältlichen *o*-Aminophenylthioglykolsäure läßt sich die Aminogruppe mittelst der Sandmeyerschen Reaktion leicht und glatt durch Cyan ersetzen. Beim Erwärmen der entstehenden *o*-Cyanphenylthioglykolsäure mit Alkalien erfolgt auffallend leicht, mit gleichzeitiger Hydrolyse der Cyangruppe zu CONH_2 und Wasserabspaltung Ringschluß unter Bildung von Aminothionaphthenkarbonsäure, die sich durch Einwirkung von verdünnten Säuren quantitativ unter Verlust von Ammoniak und Kohlensäure in Oxythionaphthen überführen läßt. Die einzelnen Phasen dieses Verfahrens lassen sich in folgender Weise formulieren:

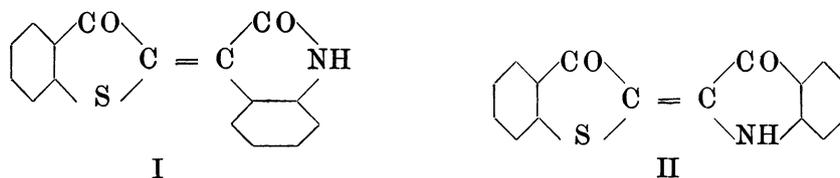


Die Überführung des nach einem dieser Verfahren erhältlichen Oxythionaphthens (resp. der Oxythionaphthenkarbonsäure) in Farbstoff erfolgt (langsamer als bei Indoxyl) schon durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Alkali, momentan und quantitativ

bei Einwirkung der verschiedenartigsten anorganischen wie organischen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromate, Ferricyankalium, Schwefel und Polysulfide, aromatische Nitroverbindungen usw., wobei sich zwei Phasen beobachten lassen: zunächst bildet sich aus Oxythionaphthen das dem α -Dinaphthol entsprechende „Thioindigoweiß“, das dann je nach der Wahl des Oxydationsmittels mehr oder weniger schnell zu Farbstoff oxydiert wird:



Außer dieser dem Indigblau entsprechenden Verbindung lassen sich aus Oxythionaphthen durch Einwirkung von Aldehyden, Ketonen und Diketonen noch eine größere Zahl unsymmetrischer gefärbter Kondensationsprodukte darstellen, unter denen namentlich die mittelst Isatin und α -Isatinyriden Beachtung verdienen. Der im D. R. P. 182260 beschriebene scharlachrote Farbstoff aus Oxythionaphthen und Isatin kann als ein Indirubin aufgefaßt werden, in dem eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist (I), die Einwirkung von Oxythionaphthen auf α -Isatinanilid (resp. Isatinchlorid oder α -Thioisatin) führt dagegen zu einem isomeren blauvioletten symmetrisch aufgebauten Farbstoff (II), den man als Thionaphthen-Indolindigo bezeichnen könnte.



Statt die vorstehend skizzierten Farbstoffsynthesen mit fertigem, aus Phenylthioglykolkarbonsäure gewonnenem Oxythionaphthen (resp. Oxythionaphthenkarbonsäure) auszuführen, lassen sich die gleichen Produkte nach den Angaben des D. R. P. 187586 und der Pat.anm. G. 22907, 23028, 23348 (Gesellschaft für chemische Industrie), F. 22272 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) von Phenylthioglykolkarbonsäure ausgehend auch in der Weise gewinnen, daß man die Kondensation derselben (durch höhere Temperatur) zu Oxythionaphthen und die Oxydation des letzteren resp. seine Vereinigung mit Isatin und α -Isatinyriden in eine Operation zusammenzieht — jedoch auf Kosten der Reinheit resp. der Ausbeute der entstehenden Produkte.

Das Oxydationsprodukt des Thionaphthen (Bis-Thionaphthenindigo) und das Kondensationsprodukt mit Isatin werden von der Firma Kalle & Co. als Thioindigorot B und Thioindigoscharlach in Teigform in den Handel gebracht.

Thionaphthenfarbstoffe (Thioindigo).

- | | |
|--------------------|---|
| Pat.anm. K. 32070. | Kalle & Co. Darstellung von Thiosalicylsäure aus Anthranilsäure. |
| D. R. P. 189200. | |
| Pat.anm. C. 14831. | L. Cassella & Co. Darstellung von Thiosalicylsäure aus o-Chlor-(Brom)benzoesäure. |
| K. 29850. | |
| 30153. | Kalle & Co. Darstellung von Arylthioglykolsäure durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf Diazoniumverbindungen. |
| 30451. | |
| 31030. | |
| D. R. P. 181658. | |

- | | | |
|--------------------|---|---|
| 177345. | } | Kalle & Co. Darstellung roter Farbstoffe aus Arylthioglykolsäuren. |
| 177346. | | |
| 177347. | | |
| Pat.anm. K. 31163. | } | Dieselben. Darstellung von Oxythionaphthen(derivaten) aus Phenylthioglykol-o-karbonsäure bzw. o-Cyanphenylthioglykolsäure. |
| F. 20170. | | |
| D. R. P. 188702. | | |
| Pat.anm. K. 31563. | } | Dieselben. Darstellung roter Farbstoffe durch Oxydation von Oxythionaphthen(karbonsäure) und durch Kondensation mit Isatin(essigsäure). |
| K. 31031. | | |
| K. 30974. | | |
| D. R. P. 184956. | } | Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung roter bis violettblauer Küpenfarbstoffe der Thionaphthenreihe. |
| 182260. | | |
| 182261. | | |
| D. R. P. 187586. | } | Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Thioindigorot aus Phenylthioglykolsäure und Bisulfit. |
| Pat.anm. G. 22907. | | |
| 23028. | | |
| 23348. | | |
| F. 22272. | | |

PATENTANMELDUNG K. 32070. KL. 12q.
 KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH : COOH = 1 : 2).

Vom 17. Mai 1906.

Ausgelegt den 14. Januar 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (CH : COOH - 1 : 2) darin bestehend, daß man die o-Diazobenzoessäure mit Alkalipolysulfiden umsetzt und das erhaltene Produkt mit Schwermetallen behandelt.

Beschreibung:

137 kg Anthranilsäure werden mit 500 l Wasser und 240 kg konzentrierter Salzsäure angerührt und unter Zusatz von Eis in bekannter Weise mit 69 kg Nitrit in konzentrierter wäßriger Lösung diazotiert. Die so erhaltene Diazolösung läßt man in eine mit etwa 300 kg Eis versetzte Lösung von 33,6 kg Schwefel und 260 kg Schwefelnatrium in 260 l Wasser, welcher vorher 120 kg Natronlauge 40° Bé. zugesetzt waren, unter beständigem Rühren einfließen und reguliert die Temperatur durch Eiszusatz so, daß während des Einlaufes + 5° nicht wesentlich überschritten werden. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht der Stickstoff, und die Temperatur der Lösung steigt

alsdann schnell bis auf etwa 15 bis 25°. Nach einigen Stunden wird mit Salzsäure angesäuert bis zur deutlich kongosauren Reaktion, dann filtriert und mit etwa 1000 l Wasser gewaschen. Der Filtrerrückstand unter Aufkochen mit 60 kg calc. Soda in Lösung gebracht, diese Lösung gegebenenfalls durch Filtration von Schwefel befreit und unter Zusatz von 60 bis 100 kg gemahlenem Eisen oder der entsprechenden Menge Zinkstaub einige Stunden unter Rühren zum Kochen erhitzt, bis eine mit Natronlauge versetzte und dann filtrierte Probe beim Ansäuern keinen Schwefelwasserstoffgeruch mehr erkennen läßt und eine in kaltem Alkohol leicht und vollständig lösliche Fällung gibt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Masse mit 120 kg Natronlauge von 40° versetzt, wieder aufgeköcht und filtriert. Durch Ausfällen des Filtrates mit Mineralsäuren erhält man die Thiosalicylsäure als farblosen bis schwach gelblichen kristallinen Niederschlag, der nach dem Erkalten filtriert und gewaschen wird.

Vergl. D. R. P. 181658 S. 477.

No. 189200. (C. 14747.) KL. 12q.
 LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH : COOH = 1 : 2).

Vom 29. Juni 1906.

Ausgelegt den 25. Februar 1907. — Erteilt den 5. August 1907.

Die bisher bekannten und in der Literatur beschriebenen Darstellungsweisen von Thiosalicylsäure sind zur Gewinnung der Säure im technischen Maßstabe ungeeignet und liefern überdies Produkte von mangelhafter Reinheit. Auch das von P. Friedländer (Ber. d. D. Ch. G. 39 [1906], 1062) angedeutete und in der Dissertation von G. Müller über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe, Zürich 1905, näher beschriebene Verfahren aus diazotierter Anthranilsäure über Rhodanbenzoessäure und Reduktion der letzteren mittelst Schwefelnatrium ist umständlich und teuer.

Es wurde nun gefunden, daß sich Thiosalicylsäure (SH : COOH = 1 : 2) in sehr einfacher und glatter Weise durch Erhitzen von

o-Halogenbenzoessäuren mit Alkalisulphhydraten auf höhere Temperaturen darstellen läßt. Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen befördert die Reaktion. Diese Bildungsweise war nicht vorauszusehen, da über das Verhalten von im Kern halogenisierten aromatischen Karbonsäuren gegen Alkalisulphhydrate keine Angaben in der Literatur vorhanden sind und überdies die o-Chlorbenzoessäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien neben wenig Salicylsäure als Hauptprodukt m-Oxybenzoessäure liefert (Beilstein, 3. Aufl., II. Bd., S. 1217).

Beispiel:

50 kg o-Chlorbenzoessäure werden in einem eisernen Rührkessel mit wenig Wasser an-

gerührt und durch Zugabe der theoretischen Menge Natronlauge (38,5 kg 40° Bé.) in das Natronsalz übergeführt. Hierzu gibt man 100 kg Kaliumsulfhydrat und zweckmäßig eine Lösung von 0,2 bis 0,5 kg Kupfervitriol oder auch fein verteiltem metallischen Kupfer.

Man erhitzt unter stetem Rühren sehr allmählich auf 150 bis 200°. Nachdem das meiste Wasser weggedampft ist, färbt sich die anfänglich gelbweiß gefärbte Masse bald dunkelrötlich und schmilzt zu einer gleichmäßigen Masse zusammen. Man steigert die Temperatur auf etwa 250°; die Schmelze wird dickflüssig, und die Temperatur steigt von selbst. Die Masse wird dann allmählich fest. Zur Isolierung der Thiosalicylsäure wird das Ganze in etwa 1000 l Wasser gelöst, die Lösung filtriert und im Filtrat die freie Säure durch Ansäuern mit Mineralsäuren als gelblichweißer kristallinischer Niederschlag ausgefällt.

Die so erhaltene Säure ist fast rein und kann in dieser Form unmittelbar weiter verarbeitet werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Schmelze kann auch im geschlossenen Gefäß unter Druck und mit verdünntem Alkalisulfhydrat ausgeführt werden und verlangt hierbei eine längere Zeitdauer (6 bis 12 Stunden) und Temperaturen von 200 bis 250° C.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure ($\text{SH}:\text{COOH} = 1:2$), darin bestehend, daß man o-Halogenbenzoesäuren mit Alkalisulfhydraten, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen, auf höhere Temperaturen erhitzt.

PATENTANMELDUNG C. 14831. KL. 12 q.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure ($\text{SH}:\text{COOH} = 1:2$).

Zusatz zum Patent No. 189200.

Vom 26. Juli 1906.

Ausgelegt den 7. März 1907.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch D. R. P. 189200 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thiosalicylsäure ($\text{SH}:\text{COOH} = 1:2$), darin

bestehend, daß an Stelle der dort benutzten Alkalisulfhydrate hier Alkalisulfide verwendet werden.

PATENTANMELDUNG K. 29850. KL. 12 o.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

Vom 30. Juni 1905.

Ausgelegt den 9. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen auf Thioglykolsäure einwirken läßt und die hierbei entstandenen Reaktionsprodukte entweder in der Reaktionsmasse selbst

oder nach vorhergegangener Isolierung erhitzt mit oder ohne Verwendung eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels.

Vergl. die ausführlichen Mitteilungen von P. Friedlaender und A. Chwala, Monatsh. für Chemie 28, 247.

PATENTANMELDUNG K. 30153. KL. 12 o.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

Zusatz zur Anmeldung K. 29850.

Vom 11. August 1905.

Ausgelegt den 26. Juli 1906.

<p>Patent-Anspruch: Abänderung des durch Anm. K. 29850 IV/12. o geschützten Verfahrens zur Dar- stellung von Arylthioglykolsäuren, darin be-</p>	<p>stehend, daß man die Zersetzung der Ein- wirkungsprodukte der Diazoniumsalze auf Thio- glykolsäure unter Zusatz von Kupferpulver bei mäßiger Temperatur vornimmt.</p>
--	--

PATENTANMELDUNG K. 30451. KL. 12 o.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

Zusatz zur Anmeldung K. 29850.

Vom 4. Oktober 1905.

Ausgelegt den 26. Juli 1906.

<p>Patent-Anspruch: Abänderung des durch Anm. K. 29850 IV/12. o geschützten Verfahrens zur Dar- stellung von Arylthioglykolsäuren, darin be-</p>	<p>stehend, daß man die Zersetzung der Ein- wirkungsprodukte von Diazoniumsalzen auf Thio- glykolsäure durch Erhitzen in alkalischer Lösung bewirkt.</p>
--	--

PATENTANMELDUNG K. 31030. KL. 12 o.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

Zusatz zur Anmeldung K. 30823.

Vom 31. Dezember 1905.

Ausgelegt den 8. November 1906.

<p>Patent-Anspruch: Abänderung des durch Patent-Anm. K. 30823 IV/12. o geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thioglykolsäurederivaten des Anthra- chinons, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Arylthioglykolsäuren an Stelle von Dinitroanthrachinonen andere aromatische Nitro- oder Halogenverbindungen</p>	<p>mit reaktionsfähigen Nitrogruppen oder Halogen- atomen bei Gegenwart von Alkalien oder alka- lisch wirkenden Mitteln mit Thioglykolsäure behandelt.</p>
--	--

Vergl. P. Friedlaender und Z. Slubek
Monatsh. f. Chem. 28, 247.

No. 181658. (K. 30607.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykolsäure.

Vom 1. November 1905.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Läßt man eine Lösung von o-Diazobenzoesäure auf eine Lösung von Natriumpolysulfid, z. B. Na_2S_2 , bei niedriger Temperatur einwirken, so entsteht eine orange-gelb gefärbte Lösung, aus welcher sich bereits bei Temperaturen unter 0° ein gleichmäßiger Strom von Stickstoff entwickelt, der zwischen 0° und $+5^\circ$ sehr energisch wird. Nach beendigter Stickstoffentwicklung ist die orange-gelbe Lösung fast farblos geworden; Säuren fallen aus ihr eine in Wasser fast unlösliche Verbindung aus, welche ein neues geschwefeltes Derivat der Benzoesäure vorstellt. Sie ist von der Thio-salicylsäure scharf verschieden; während diese in kaltem Alkohol sich sehr leicht auflöst, ist die neue Verbindung in kaltem Alkohol unlöslich. Ihre Entstehung durch Einwirkung von Polysulfiden auf Diazobenzoesäure war nicht vorherzusehen, vielmehr Bildung der Thio-salicylsäure zu erwarten. Noch überraschender ist aber, daß aus der neuen Verbindung durch Einwirkung von Chloressigsäure glatt die Phenylthioglykol-o-karbonsäure entsteht. Versetzt man nämlich die Lösung des erhaltenen Körpers in Alkalien mit einer Lösung von Chloressigsäure bzw. ihren Salzen, so entsteht, besonders beim Erwärmen, die Phenylthioglykol-o-karbonsäure, welche auf Zusatz von Säuren aus der Reaktionsmasse in kristallinischer Form gefällt wird.

Beispiel 1.

46 kg Anthranilsäure werden unter Zusatz von 40 kg konzentrierter Salzsäure, 23 kg Nitrit und der erforderlichen Menge Wasser in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man unter Abkühlung einlaufen in eine Natriumpolysulfidlösung, welche aus 11 kg Schwefel, 80 kg Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) und etwas Wasser hergestellt worden ist. Man hält die Temperatur während des Einlaufens zwischen -5° und $+5^\circ$. Unter Wärmeentbindung findet bereits während des Einlaufens eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt; man

muß daher für gute Kühlung sorgen. Zweckmäßig ist es, die Temperatur nicht über 10° steigen zu lassen. Nach beendigter Stickstoffentwicklung wird die schwach gefärbte Lösung angesäuert, worauf sich das Benzoesäurederivat, gemischt mit Schwefel, abscheidet. In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Benzol, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff usw.) sehr schwer löslich, mit Alkalien bildet es leicht lösliche Salze, aus deren Lösung die Verbindung wieder abgeschieden wird.

Beispiel 2.

Das Gemisch der in Beispiel 1 beschriebenen Karbonsäure mit Schwefel wird kalt in Soda gelöst, filtriert und das Filtrat versetzt mit einer Lösung von 41 kg chloressigsaurem Natrium und 40 kg Natronlauge. Hierauf wird auf etwa 80° angewärmt, von etwa entstandenen Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat angesäuert, wobei die Phenylthioglykol-o-karbonsäure in sehr reiner Form ausfällt. An Stelle von Natronlauge kann selbstverständlich jedes andere säurebindende Mittel Verwendung finden.

Verwendet man im Beispiel 1 statt Natriumpolysulfid Natriumsulfid, so erzielt man sehr unbefriedigende Ausbeuten an Thio-salicylsäure, die zudem unrein und besonders mit Salicylsäure vermischt ist. Mit dem neuen Verfahren ist somit ein wesentlicher Fortschritt verknüpft.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykol-o-karbonsäure, darin bestehend, daß man o-Diazobenzoesäure mit Alkalipolysulfiden umsetzt und auf das dadurch erhaltene geschwefelte Derivat der Benzoesäure Chloressigsäure oder deren Alkalisalze einwirken läßt.

E. P. 11174 vom 12. Mai 1906. Fr. P. 366612 vom 26. Mai 1906.

No. 177345. (K. 29848.) KL. 22e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen.

Vom 1. Juli 1905.

Ausgelegt den 11. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Überläßt man die Lösung einer Arylthioglykolsäure in schwach rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit sich selbst, so tritt Farbstoffbildung ein, die in erster Linie auf die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen ist. Gleichzeitig findet Oxydation statt; es entwickelt sich schweflige Säure und durch die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure tritt Sulfonierung ein unter Bildung einer Farbstoffsulfosäure. Die Nuance derselben variiert von rot- bis blauviolett; die damit auf Wolle und Seide in saurem Bade erzielten Färbungen fallen sehr gleichmäßig aus und sind durch hervorragende Lichtechtheit ausgezeichnet.

Als Beispiel für die Darstellung der Farbstoffe diene folgendes Verfahren:

10 kg Phenylthioglykolsäure



werden unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in 100 kg rauchende Schwefelsäure von 10 pCt eingetragen, worin sie sich fast farblos lösen. Nach mehrstündigem Stehen geht die Färbung durch Braunviolett in ein reines Blau über. Wenn keine Intensitätszunahme mehr zu konstantieren ist, gießt man in 1000 l Wasser, scheidet den entstandenen rotvioletten Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz aus,

filtriert, preßt und trocknet. Er löst sich in Wasser leicht mit rotvioletter Farbe, die durch Säuren nicht verändert wird, aber durch Alkalien, namentlich Ätzalkalien, stark nach Blau umschlägt. Auf Zusatz größerer Mengen Ätzalkali erhält man sogar farblose Lösungen. Auf Wolle erzeugen die neuen Farbstoffe blaurote Nuancen, die Färbungen fallen sehr egal aus und besitzen sehr gute Lichtechtheit.

In dem angegebenen Beispiel kann die Menge und Stärke der rauchenden Schwefelsäure innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Die Phenylthioglykolsäure kann in dem Beispiel durch solche im Benzolkern substituierten Derivate ersetzt werden, welche die Substituenten nicht in Orthostellung enthalten; man erzielt dann bei völlig gleichbleibendem Verfahren analoge Farbstoffe. Die Verwendung von Sulfosäuren der Phenylthioglykolsäure bildet nicht den Gegenstand des vorliegenden Verfahrens.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Arylthioglykolsäuren.

No. 177346. (K. 29947.) KL. 22e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen.

Zusatz zum Patente 177345 vom 1. Juli 1905.

Vom 16. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

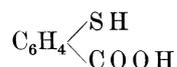
In der Patentschrift 177345 ist die Darstellung von Farbstoffen beschrieben, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Arylthioglykolsäuren entstehen. Es wurde nun weiter gefunden, daß auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf Arylthioglykol-o-karbonsäure Farbstoffe erhalten werden können. Während gewöhnliche Schwefelsäure auf Arylthioglykol-

carbonsäure in der Kälte kaum eine Einwirkung ausübt, färbt sich die ursprünglich gelbbraune Lösung beim Erwärmen auf 25 bis 30°, rascher bei Wasserbadtemperatur grün, wobei schweflige Säure und wohl auch Kohlensäure entweicht. Gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser, so scheiden sich rote Flocken ab, die in Wasser unlöslich sind, in Alkalien sich aber leicht lösen. Verwendet

man rauchende Schwefelsäure von 30 pCt, so erhält man je nach der Menge der verwendeten Säure und je nach dem Grade des Erwärmens auf dem Wasserbade unter Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäureabspaltung Farbstoffe, die auch direkt in Wasser löslich sind.

Die erhaltenen Farbstoffe scheinen mit den nach dem Verfahren des Hauptpatentes gewonnenen identisch zu sein.

Die Phenylthioglykol-o-carbonsäure kann beispielsweise durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die bekannte Thiosalicylsäure



erhalten werden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslich und kristallisiert aus der Lösung in gelblichweißen Kristallen, die bei 213° schmelzen; in Alkohol und Aceton ist die neue Verbindung leicht, in Benzol und Ligroin schwieriger löslich.

Beispiel:

1 Teil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit 6 Teilen rauchender Schwefelsäure von 30 pCt SO_3 auf dem Wasserbade kurze Zeit

erwärmt. Die gelbbraune Lösung wird in Wasser gegossen. Man erhält eine Lösung, aus der der Farbstoff durch Kalken und Umsetzen des Filtrates mit Soda in Form seines Natriumsalzes gewonnen wird. Verwendet man in obigem Beispiel nur 4 Teile rauchende Schwefelsäure und erhitzt kürzere Zeit, so erhält man beim Eingießen in Wasser ein Gemisch von zwei Produkten. Die gebildete Farbstoffsäure ist zum Teil als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag abgeschieden, der filtriert, gewaschen und direkt in das Natriumsalz übergeführt werden kann, während die Aufarbeitung der in Wasser direkt gelösten Farbstoffsäure nach dem oben gegebenen Verfahren erfolgt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben in saurem Bade Wolle in blauroter Nuance an. Bemerkenswert ist ihr großes Egalisierungsvermögen, sowie auch ihre Lichtechtheit.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 177345 geschützten Verfahrens zur Darstellung von roten Farbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle von Arylthioglykolsäuren die davon abgeleiteten o-Carbonsäuren mit Schwefelsäure gewöhnlicher Konzentration bezw. mit rauchender Schwefelsäure erwärmt.

No. 177347. (K. 29948.) KL. 22e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes.

*Zusatz zum Patente 177345 vom 1. Juli 1905. *)*

Vom 16. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

In der Patentschrift 177345 ist ein Verfahren zur Darstellung roter Farbstoffe durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Arylthioglykolsäuren beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß sich das dort beschriebene Verfahren auch auf die Sulfosäuren der Arylthioglykolsäuren ausdehnen läßt, und daß bei diesen die Farbstoffbildung (Ringschließung) sogar leichter vor sich geht.

Die entstehenden Farbstoffe zeigen gegenüber Alkalien eine größere Beständigkeit als die nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen.

Beispiel:

Die aus 5,7 kg Sulfanilsäure durch Diazotieren, Umsetzen mit Schwefelnatrium und Verkochen der Reaktionsmasse unter Stickstoffentwicklung erhaltene Thiophenol-p-sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{SHSO}_3\text{H}$ wird durch Kochen mit Chloressigsäure in die Thioglycinsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{COOH SO}_3\text{H}$ übergeführt. Man trägt diese unter Kühlung in 5 Teile rauchender Schwefelsäure von 30 pCt SO_3 ein. Nach kurzer Zeit färbt sich die Masse rot. Sobald keine Intensitätszunahme wahrnehmbar ist, gießt man in Eiswasser. Man erhält eine rote

*) Früheres Zusatzpatent 177346.

Lösung, aus der der Farbstoff in bekannter Weise als Natriumsalz isoliert werden kann. Auf Wolle erzeugt er rote Nuancen von sehr guter Lichtechtheit.

Farbstoffe, darin bestehend, daß man die dort verwendeten Arylthioglykolsäuren durch Arylthioglykolsulfosäuren mit freier Orthostellung ersetzt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 177345 geschützten Verfahrens zur Darstellung roter

PATENTANMELDUNG K. 31163. KL. 22 o.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung roter Farbstoffe.

Vom 18. Januar 1906.

Ausgelegt den 2. Mai 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung roter Farbstoffe darin bestehend, daß man p-disubstituierte

Phenylthioglykolsäuren bei mäßiger Temperatur mit Schwefelsäure behandelt.

PATENTANMELDUNG F. 20170. KL. 12 o.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Oxythionaphthenkarbonsäure (Thioindoxylkarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit Oxythionaphthen (Thioindoxyl).

Vom 9. Mai 1905.

Ausgelegt den 11. Februar 1907.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der 3-Oxythionaphthenkarbonsäure (Thioindoxylkarbonsäure oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxythionaphthen (Thioindoxyl), darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thiosalicylsäure



erhältliche Thioglykol-o-karbonsäure mit Alkalien verschmilzt.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 darin bestehend, daß man zwecks aus-

schließlicher Gewinnung des 3-Oxythionaphthens, aus der gemäß Anspruch 1 erhaltenen alkalischen Lösung die 3-Oxythionaphthenkarbonsäure abscheidet und sie in wäßriger Lösung oder Suspension erhitzt.

3. Ersatz der Thiosalicylsäure und der Chlor-essigsäure bzw. einer der beiden in dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 durch ihre Alkylester.

Fr. P. 359398 vom 13. November 1905. E. P. 22736 vom 6. November 1906. Vergl. die ausführlichen Mitteilungen von P. Friedlaender Ber. 39, 1060. Ann. 351, 390.

No. 188702. (K. 30036.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen.

Vom 29. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. April 1907. — Erteilt den 8. Juli 1907.

In der französischen Patentschrift 359398 ist ein Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen Farbstoffes beschrieben, welches in dem Erhitzen der Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Natronlauge auf höhere Temperatur, Umwandlung der so gebildeten 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure in 3-Oxy(1)thionaphthen und Oxydation des letzteren Körpers zum „Thioindigo-rot“ besteht.

Es wurde nun gefunden, daß es zur Herstellung des Oxythionaphthens nicht nötig ist, die Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Ätzalkalien zu behandeln, es ist vielmehr ausreichend, sie auf etwa Schmelztemperatur zu erhitzen, wobei unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure direkt das 3-Oxy(1)thionaphthen entsteht. Selbstverständlich bleibt die Wirkung die gleiche, wenn die so beschriebene Kondensation in Gegenwart von verdünnend wirkenden Mitteln oder Lösungsmitteln vorgenommen wird, sofern sie ein Erhitzen auf eine solche Temperatur gestatten, daß die Ringschließung erfolgen kann. Die im einen oder anderen Falle erhaltene Masse wird in der in der französischen Patentschrift 359398 beschriebenen Weise auf den Farbstoff verarbeitet; man kann aber aus ihr auch durch trockene Destillation oder Destillation im Dampfstrom oder Extraktion das 3-Oxy(1)thionaphthen gewinnen, welches dann zu dem Farbstoff oxydiert werden kann.

Beispiel 1.

20 kg Phenylthioglykol-o-carbonsäure werden allmählich auf 230° erhitzt, die geschmolzene Masse wird so lange bei der Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung nachläßt. Mit dem bei der Reaktion auftretenden Gasstrom destilliert gleichzeitig ein Teil des Reaktionsproduktes 3-Oxy(1)thionaphthen über. Nach dem Erkalten wird die zerkleinerte Schmelzmasse mit dem Destillat vereinigt, in Wasser und Natronlauge aufgelöst und mit

Säuren wieder ausgefällt, oder mit rotem Blutlaugesalz so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der ausgefällte Farbstoff wird alsdann abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Beispiel 2.

Ein Teil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit etwa 3 bis 5 Teilen Paraffin unter lebhaftem Rühren auf etwa 200 bis 230° erhitzt. Alsbald entweicht Wasserdampf und Kohlensäure. Nach beendeter Reaktion kann man der zweckmäßig vorher abgekühlten, aber noch flüssigen Masse das 3-Oxy(1)thionaphthen mittelst Alkalien entziehen und in bekannter Weise in den Farbstoff überführen.

Beispiel 3.

Ein Gewichtsteil Phenylthioglykol-o-carbonsäure wird mit etwa 5 Teilen Glycerin mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Dabei findet unter Kohlensäure- und Wasserdampfentwicklung Kondensation statt, wobei sich zum Teil das entstandene Oxythionaphthen zum Thioindigo weiter oxydiert, der sich aus der Lösung abscheidet. Die Isolierung des unoxydiert gebliebenen 3-Oxy(1)thionaphthens oder die Oxydation zu dem Farbstoff geschieht wie oben angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen, darin bestehend, daß man die Phenylthioglykol-o-carbonsäure für sich oder in Gegenwart von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 359398 vom 13. November 1905. E. P. 16100 vom 16. Juli 1906 (Konvention vom 28. Juli 1905).

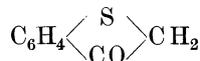
No. 184496. (K. 31563.) Kl. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten.

Vom 11. März 1906.

Ausgelegt den 3. Januar 1907. — Erteilt den 25. März 1907.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Darstellung von Thionaphthenderivaten, ausgehend vom o-Aminothiophenol. Wird die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf das o-Aminothiophenol (Ber. d. D. chem. Ges. 30 (1897), Seite 607/608 und 2389 ff.) erhältliche Aminophenylthioglykolsäure diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupfercyanür umgesetzt, so erhält man die o-Cyanphenylthioglykolsäure. Verseift man diese mit Ätzalkalien, so entsteht die 3-Amino-(1)-thionaphthen-2-carbonsäure, aus welcher sich bei weiterer Einwirkung von Alkalien, namentlich verdünnter Alkalien, unter Ammoniakabspaltung auch die 3-Oxy(1)-thionaphthen-2-carbonsäure bzw. das 3-Oxy(1)-thionaphthen



bilden kann.

Die o-Cyanphenylthioglykolsäure stellt, aus Wasser umkristallisiert, gelbliche Nadeln vor, die bei etwa 142° schmelzen, sie ist in kaltem Wasser, Ligroin und Benzol schwer, beim Erwärmen leichter löslich; von Alkohol und Äther wird sie leicht aufgenommen. Die 3-Amino(1)-thionaphthen-2-carbonsäure bildet mit Ätzalkalien wohl charakterisierte Salze; das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkalien oder Kochsalz aus der Lösung leicht in kristallinischen Blättchen ausgefällt. Bei vorsichtigem Zusatz von Säuren, namentlich in der Kälte, fällt die freie Säure in Form eines in Wasser schwer löslichen Niederschlages aus.

Beispiel:

32,1 kg salzsaures o-Dithioanilin werden in wäßriger Suspension mit Zinkstaub reduziert. Die Reduktionsmasse wird mit 75 kg Natronlauge 40° Bé. versetzt und vom überschüssigen Zinkstaub und Zinkoxyd abfiltriert. Zu dem Filtrate, welches das o-Thioanilin enthält, fügt man die Lösung von 21 kg Monochloressigsäure und beendet die Kondensation durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das innere Anhydrid der

o-Aminophenylthioglykolsäure nach einiger Zeit als weiße Kristallmasse völlig ab.

33 kg dieses Produktes werden durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 14 kg Nitrit versetzt und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Die erhaltene Diazoverbindung läßt man unter Rühren in eine heiße Lösung von Kupfercyanür, hergestellt aus 50 kg Kupfersulfat und 55 kg Cyankalium, einlaufen. Man hält dann noch einige Zeit bei 80 bis 90°, macht alsdann schwach sauer, filtriert und versetzt das Filtrat mit einem Überschuß von Säure, wobei sich die o-Cyanphenylthioglykolsäure abscheidet. Nach dem Filtrieren wird sie in Wasser suspendiert, mit etwas Natronlauge versetzt (derart, daß eine Lösung von einem Gehalt von etwa 5 pCt NaOH entsteht) und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit ist alsdann die Umwandlung der o-Cyanphenylthioglykolsäure in die 3-Amino(1)thionaphthen-2-carbonsäure erfolgt. Man kann die Aminosäure durch Ausfällen in Form des Natriumsalzes oder durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in Form der freien Säure gewinnen. Wird das Erhitzen der Cyanverbindung in der alkalischen Lösung längere Zeit fortgesetzt, so erhält man, namentlich beim Kochen der Reaktionsmasse, auch zum Teil die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. das 3-Oxy(1)thionaphthen, was man durch Entstehen des Thioindigorot bei Zusatz von Oxydationsmitteln leicht erkennen kann.

Die Thionaphthenderivate sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der o-Aminophenylthioglykolsäure mit Kupfercyanürcyanalium umsetzt und die so erhaltene o-Cyanphenylthioglykolsäure mit Ätzalkalien in der Wärme behandelt.

E. P. 11173 vom 12. Mai 1906. Fr. P. 366611 vom 26. Mai 1906. Vergl. P. Friedlaender und V. Laske Ann. 351, 412.

PATENTANMELDUNG K. 31031. KL. 22 e.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes.

Vom 9. Mai 1905.

Ausgelegt den 25. Februar 1907.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs, darin bestehend, daß man die Oxythionaphthencarbonsäure bezw. das Oxythionaphthen mit Oxydationsmitteln behandelt.
2. Darstellung von Sulfosäuren des nach 1. erhältlichen Farbstoffs entweder durch Verwendung von Sulfosäuren der Oxythionaph-

thencarbonsäure bezw. des Oxythionaphthens oder durch Behandeln des nach Anspruch 1 erhältlichen Farbstoffes mit sulfierenden Mitteln.

Fr. P. 359398 vom 13. November 1905. E. P. 22316 vom 13. November 1905. A. P. 819348 vom 16. November 1905 P. Friedlaender (Kalle & Co.).

PATENTANMELDUNG K. 30974. KL. 22 e.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffes.

Zusatz zur Anmeldung K. 31031.

Vom 23. Dezember 1905.

Ausgelegt den 7. März 1907.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des in der Anmeldung K. 31031 IV/22 e beschriebenen Verfahrens zur Herstellung eines roten Farbstoffs aus Oxythionaphthencarbonsäure bezw. Oxythionaphthen, dadurch gekennzeichnet, daß man das als Oxydationsmittel Schwefel verwendet.

Fr. P. 367772 vom 5. Juli 1906. E. P. 14057 vom 19. Juni 1906 (Konvent. vom 22. Dezember 1905). Die Farbstoffdarstellung mittelst Schwefel als Oxydationsmittel behandeln ferner die späteren Patente der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Fr. P. 368775 vom 10. August 1906. E. P. 14507 vom 25. Juni 1906.

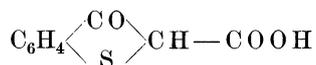
No. 184956. (K. 30589.) KL. 8 m. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser.

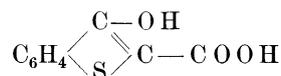
Vom 28. Oktober 1905.

Ausgelegt den 31. Mai 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Befestigt man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung:



bezw.



mit einem Oxydationsmittel auf der Faser und behandelt sie alsdann mit Säuren, so erhält man sehr echte rote Färbungen. Anstatt das Oxydationsmittel gleichzeitig mit der Oxythionaphthencarbonsäure auf der Faser zu befestigen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man die nur mit der Oxythionaphthencarbonsäure beladene Faser oxydierenden Einflüssen aussetzt. Man erzielt aber die roten Färbungen auf der Faser auch in der Weise, daß man die Oxythionaphthencarbonsäure auf eine mit einem oxydierenden Mittel versehene

Faser einwirken läßt. Bei dem Studium des Übergangs der Oxythionaphthencarbonsäure in den Farbstoff hat sich dann noch weiter ergeben, daß die Farbstoffbildung nicht immer direkt von dem farblosen Körper zu dem roten Farbstoff führt, sondern daß es noch eine Zwischenstufe zwischen den beiden äußersten Punkten der Reaktion gibt, bei welcher man einen blaugefärbten Körper erhält, welcher durch weitere oxydierende Einflüsse in den roten Farbstoff übergeht.

Beispiele:

1. In eine Verdickung von

40	g	Reisstärke,
40	"	Tragantschleim 60 : 1000 und
448	"	Wasser rührt man
50	"	Oxythionaphthencarbonsäure, welche
		in
150	"	Wasser und
150	"	Natronlauge 40° Bé. gelöst sind,
		ein und gibt darauf
22,5	"	Bichromat, gelöst in
99,5	"	Wasser hinzu.
<hr/>		
1000,0		g.

Man drückt auf das Gewebe auf, trocknet und passiert durch eine Lösung von etwa 5 pCt Schwefelsäure bei etwa 70° C und spült.

Man erhält auf diese Weise sehr schöne klare rote Färbungen. An Stelle von Bichromat können auch andere Oxydationsmittel verwendet werden. Benutzt man z. B. Eisenoxydsalze, so muß nur durch eine geeignete Behandlung aus dem Gewebe das Eisen nach der Entwicklung des Farbstoffes entfernt werden.

2. In eine Verdickung von

40	g	Reisstärke,
40	"	Tragantschleim 60 : 1000 und
570	"	Wasser rührt man
50	"	Oxythionaphthencarbonsäure, gelöst
		in
150	"	Wasser und
150	"	Natronlauge 40° Bé. ein.
<hr/>		
1000		g.

Man drückt auf das Gewebe auf, trocknet und passiert bei 70° C durch eine Lösung, welche etwa 10 pCt konzentrierte Salzsäure und 1,5 pCt Natriumbichromat enthält. An Stelle des Natriumbichromats können auch hier andere Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, Natriumnitrit, Natriumsuperoxyd, Ferricyankalium angewendet werden.

3. Die wie bei Beispiel 2 bereitete Druckfarbe drückt man auf ein Gewebe auf, welches vorher durch eine Lösung von Ferricyankalium passiert und getrocknet worden ist. Nach dem Druck wird gespült.

4. In eine Verdickung von

40	g	Reisstärke,
40	"	Tragantschleim 60 : 1000 und
570	"	Wasser rührt man
50	"	Oxythionaphthencarbonsäure, gelöst
		in
150	"	Wasser und
150	"	Natronlauge 40° Bé. ein.
<hr/>		
1000		g.

Man drückt auf das Gewebe auf und trocknet, darauf dämpft man etwa 10 Minuten unter Einführung von Luft und passiert den so erhaltenen blauen Druck durch die Lösung eines Oxydationsmittels.

In den Beispielen läßt sich die Oxythionaphthencarbonsäure durch das Oxythionaphthen ersetzen, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß das Oxythionaphthen sich leichter in den Farbstoff verwandelt als die Carbonsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung roter Färbungen auf der Faser, darin bestehend, daß man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure bzw. das aus ihr durch Kohlensäureabspaltung entstandene Oxythionaphthen auf der Faser mit Oxydationsmitteln behandelt.

No. 182260. (K. 30678.) Kl. 22 e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes.

Vom 14. November 1905.

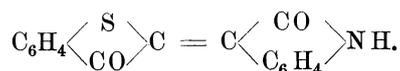
Ausgelegt den 13. November 1905. — Erteilt den 28. Januar 1906.

Durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Phenylthioglycol-o-carbonsäure bildet sich die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbon-

säure, aus welcher durch Kohlensäureabspaltung das 3-Oxy(1)thionaphthen entsteht.

Es wurde nun gefunden, daß sich das

3-Oxy(1)thionaphthen glatt mit Isatin zu einem neuen Kondensationsprodukt vereinigt von der wahrscheinlichen Formel:



Das Produkt ist ein roter Farbstoff; es bildet in Wasser unlösliche, scharlachrote, metallglänzende Nadelchen, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich bzw. sehr schwer löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit brauner Farbe. Alkalische Reduktionsmittel verwandeln ihn in farblose wasserlösliche Reduktionsprodukte.

Beispiel:

15 Teile 3-Oxy-(1)thionaphthen werden in 3000 Teilen heißem Wasser gelöst, mit 2,2 Teilen kalzinierter Soda versetzt und dann mit einer Lösung von 14,7 Teilen Isatin in 3000 Teilen

heißem Wasser vermischt. Nach kurzem Aufkochen ist die Abscheidung des Kondensationsproduktes beendet; es wird filtriert und ausgewaschen.

Verwendet man in obigem Beispiel anstatt der angegebenen Menge 3-Oxythionaphthen die äquivalente Menge, also 19,4 Teile 3-Oxythionaphthencarbonsäure, so erhält man das gleiche Kondensationsprodukt. Die Reaktion verläuft in dem gleichen Sinne unter Abspaltung von Kohlensäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffs, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von Isatin und 3-Oxy(1)thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure miteinander kondensiert.

Fr. P. 366875 vom 5. Juni 1906. E. P. 17162 vom 30. Juli 1906. Konv. vom 13. November 1905.

No. 182261. (K. 31688.) KL. 22 e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen roten Farbstoffes.

Zusatz zum Patente 182260 vom 14. November 1905.

Vom 22. März 1906.

Ausgelegt den 12. November 1906. — Erteilt den 28. Januar 1907.

In der Patentschrift 182260 ist ein Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Isatin und 3-Oxy(1)thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure beschrieben. Das Kondensationsprodukt stellt einen roten Farbstoff dar.

Wird nun in dem Verfahren genannter Erfindung das Isatin durch die Isatinessigsäure ersetzt, so erhält man gleichfalls einen roten Farbstoff, der aber in Wasser lösliche Alkalisalze bildet, die sowohl in neutralem als auch in saurem Bade Wolle rot färben.

Das Verfahren zur Darstellung des wasserlöslichen Farbstoffes bleibt genau das gleiche wie das im Beispiele der Patentschrift 182260 beschriebene. Es ist lediglich erforderlich, das dort verwendete Isatin durch die äquivalente Menge Isatinessigsäure zu ersetzen. Bei dem

Erkalten scheidet sich der neue Farbstoff in Form seines Natriumsalzes in prächtig glänzenden, feurig roten Kristallschuppen ab. Durch Ansäuern erhält man die Farbstoffsäure in Form von roten Flocken. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grünbrauner Farbe; auf Wolle erzeugt er klare rote Nuancen von sehr befriedigender Echtheit.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 182260 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines roten Farbstoffes aus 3-Oxy(1)thionaphthen bzw. seiner Carbonsäure und Isatin, darin bestehend, daß man das Isatin durch die Isatinessigsäure ersetzt.

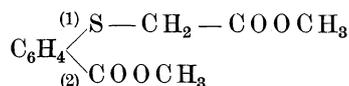
No. 187586. (G. 22075.) KL. 22 e. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffes.

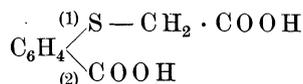
Vom 5. November 1905.

Ausgelegt den 7. Juni 1906. — Erteilt den 10. Juni 1907.

In der kürzlich erschienenen Inauguraldissertation von Gust. Müller „Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe“ (Zürich 1905) wird die Darstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffs beschrieben durch Erhitzen von Phenylthioessigcarbonsäuredimethylester

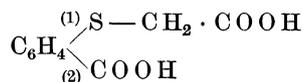


bezw. Phenylthioessigcarbonsäure



mit Natronlauge auf höhere Temperatur und nachfolgende Oxydation mittelst Ferricyanalkalium. Der so erhaltene Farbstoff wird bezüglich seiner Konstitution als Indigo aufgefaßt, in welchem die Imidgruppen durch Schwefel ersetzt sind.

Es wurde nun gefunden, daß der von G. Müller beschriebene Farbstoff, welcher gemäß der von ihm befolgten Arbeitsweise nur in geringen Mengen entsteht, in technisch befriedigenden Ausbeuten dargestellt werden kann, indem man die Salicylthioessigsäure



(nach G. Müller = Phenylthioessigcarbonsäure) statt mit Natronlauge mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen erhitzt, wobei man direkt, ohne daß eine Nachoxydation nötig wäre, in einer Operation zu dem von G. Müller (l. c.) beschriebenen roten Farbstoff gelangt. Bei dieser Arbeitsweise wirkt der angewendete Nitrokohlenwasserstoff offenbar nicht nur als Lösungs- bzw. Kondensationsmittel, sondern gleichzeitig auch als Oxydationsmittel. Beim Erkalten der Reaktionsmasse kristallisiert der Farbstoff in wohl ausgebildeten, kleinen, glänzenden, braunrot gefärbten Nadelchen aus.

Gegenüber dem von G. Müller beschriebenen Verfahren besitzt das vorliegende außer dem Vorzug der Einfachheit auch den Vorteil eines glatten Reaktionsverlaufs bzw. besserer Farbstoffausbeuten.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

10 Teile Salicylthioessigsäure (dargestellt entweder durch Einwirkung von Monochlor-essigsäure auf Thiosalicylsäure oder analog dem von J. H. Ziegler [Berliner Berichte XXIII, 2471] für die Darstellung von Phenylthiosalicylsäure beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von diazotierter Anthranilsäure auf Thioglycol-säure (SH—CH₂—COOH) und Zersetzung des intermediär sich bildenden Diazothioäthers) werden mit 50 Teilen Nitrobenzol unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung nach und nach tief blaurot färbt. Nach ungefähr fünf-stündigem Kochen läßt man erkalten, filtriert den in Form schöner glänzender, braunroter Kriställchen ausgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht denselben behufs Entfernung des anhaftenden Nitrobenzols mit Alkohol nach. Der Farbstoff wird auf diese Weise direkt in sehr reinem Zustande gewonnen. Bezüglich seiner Eigenschaften erweist er sich als identisch mit dem von G. Müller (l. c.) beschriebenen Produkt. In gemahlenem Zustande bildet er ein bläulichrotes Pulver, welches in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich ist. In siedendem Alkohol löst er sich nur spurenweise mit violetter Farbe, leichter in heißem Benzol mit schön karminroter Farbe und prachtvoller gelbroter Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bläulichgrün gefärbt und scheidet beim Verdünnen mit Wasser den unveränderten Farbstoff in Form blauerer Flocken aus. Mit Reduktionsmitteln, wie z. B. Natriumhydrosulfit läßt er sich leicht küpen, und es eignet sich die hellgelb gefärbte Küpe in vortrefflicher Weise zum Färben von ungebeizter Baumwolle, auf welcher beim Verhängen an der Luft klare blaurote Nuancen erzeugt werden. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht und besitzen überdies eine vorzügliche Chlorechtheit.

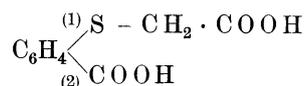
Beispiel 2.

1 Teil Salicylthioessigsäure werden zusammen mit 1 Teil Dinitrotoluol und 4 Teilen Diphenylamin während 3 bis 4 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird mit heißem Alkohol extrahiert, wobei der rote Farbstoff in Form rotbrauner Nadelchen ungelöst zurückbleibt. Derselbe wird durch Auswaschen mit Alkohol ohne weiteres in reinem Zustande erhalten.

An Stelle der in den Beispielen genannten Nitrokörper können mit demselben Erfolg auch andere Nitroverbindungen wie o- und p-Nitrotoluol, Dinitrobenzol usw., ferner statt Diphenylamin andere indifferente Lösungsmittel verwendet werden, ohne daß dadurch das Endresultat wesentlich beeinflußt würde.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten Küpenfarbstoffs, darin bestehend, daß man Salicylthioessigsäure



in Gegenwart von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, wie Nitrobenzol, Dinitrobenzol

und Homologen, mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels erhitzt.

Die entsprechenden ausländischen Patente: Fr. P. 362876 vom 31. Januar 1906 und E. P. 4687 vom 27. Februar 1906 sind in ihren Ansprüchen etwas weitergehend.

Die präparativ elegante, für die technische Herstellung aber nicht vorteilhafte Bildung des Thioindigorots erfolgt nachweisbar in zwei aufeinander folgenden Phasen, wie auch schon aus der folgenden Patentanmeldung G. 22075 hervorgeht. Die durch die höhere Temperatur bewirkte Umwandlung der Phenylthioglykolsäure in Oxythionaphthencarbonsäure resp. Oxythionaphthen (vergl. Kalle & Co. D. R. P. 188702 S. 481) geht der Farbstoffbildung voraus, bei welcher die aromatischen Nitroverbindungen als Oxydationsmittel wirken.

Der Farbstoff resultiert in kristallinischer Form, in welcher er für Farbe- und Druckzwecke ungeeignet ist. Die Ausbeute ist keine quantitative.

PATENTANMELDUNG G. 22907. KL. 22 e.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe.

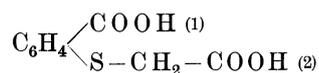
Zusatz zum Patent 187586.

Vom 18. April 1906.

Ausgelegt den 8. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung roter Küpenfarbstoffe aus Salicylthioessigsäure nach dem Patent 187586, darin bestehend, daß man Salicylthioessigsäure



mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen unter Zusatz von Isatin bzw. dessen Homologen und

Substitutionsprodukten auf höhere Temperatur erhitzt.

E. P. 10405 vom 3. Mai 1906. A. P. 841003 vom 8. Januar 1907. G. Enge (Gesellschaft für chemische Industrie).

Die Farbstoffbildung verläuft in zwei Phasen, indem Phenylthioglykolsäure durch Erhitzen zunächst in Oxythionaphthen übergeführt wird, das sich weiter mit Isatin zu dem im D. R. P. 182260 beschriebenen Thioindigoscharlach kondensiert.

PATENTANMELDUNG G. 23028 *). KL. 22 e.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe aus Salicylthioessigsäure bzw. Oxythionaphthen.

Zusatz zum Patent 187586.

Vom 10. Mai 1905.

Ausgelegt den 20. Januar 1906.

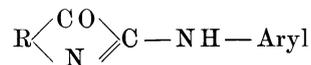
Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch D. R. P. 187586 geschützten Verfahrens zur Herstellung von

Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß zwecks Gewinnung rotvioletter bis blauer Farbstoffe an Stelle von Salicylthioessigsäure bzw. Oxythio-

*) Erteilt als D. R. P. 190292; siehe Nachtrag.

naphthen ein Gemenge dieser Stoffe mit α -Isatin-arylidien der allgemeinen Formel



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

E. P. 11760 vom 19. Mai 1906. Die Farbstoffe, die nach obiger (sachlich nicht korrekter) Beschreibung erhalten werden, sind, wie auch die der folgenden Anm. G. 23348, als sym. Indigofarbstoffe

von der Formel $\text{R} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{R}'$ aufzufassen.

PATENTANMELDUNG G. 23348 *). KL. 22 e.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

V Verfahren zur Darstellung eines violetten Küpenfarbstoffes.

Zusatz zum Patent 187586.

Vom 17. Juli 1906.

Ausgelegt den 3. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch D. R. P. 187586 geschützten Verfahrens zur Darstellung von

Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung eines violetten Farbstoffs Oxythionaphthen mit α -Thioisatin kondensiert.

PATENTANMELDUNG F. 22272. KL. 22 e.
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HOCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Thioindigorot und seinen Substitutionsprodukten.

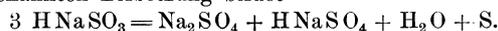
Vom 18. September 1906.

Ausgelegt den 21. März 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Thioindigo und dessen Substitutionsprodukten, darin bestehend, daß man Phenylglykol-o-carbonsäure bzw. deren Substitutionsprodukte mit Bisulfiten auf Temperaturen über 150° erhitzt.

Auch hier wie bei dem Verfahren des D. R. P. 187586 erfolgt die Farbstoffbildung in zwei Phasen. Es entsteht durch Erhitzen auf höhere Temperatur zunächst Oxythionaphthen und die Oxydation desselben zu Thioindigorot wird durch Schwefel bewirkt, welcher sich aus Bisulfit bei 180° nach der bekannten Zersetzung bildet



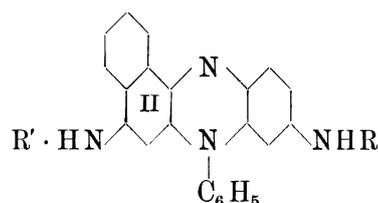
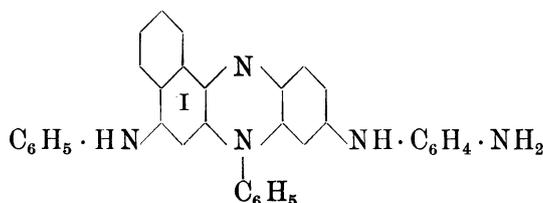
*) Erteilt als D. R. P. 190293; siehe Nachtrag.

Chinonimidfarbstoffe, Akridin- und Chinolinfarbstoffe.

Die Zahl der hierher gehörigen Patente ist in den letzten Jahren eine auffallend geringe. Überdies ist für eine ganze Anzahl der neu dargestellten Verbindungen nicht eine Verwendung als Farbstoffe ins Auge gefaßt, sie dienen vielmehr als Ausgangsmaterial für weitere Farbstoffsynthesen. So sollen unter den Chinonimidfarbstoffen sämtliche neu beschriebenen Indophenole auf blaue und schwarze Schwefelfarbstoffe verarbeitet werden, und für den gleichen Zweck sind eine Anzahl von Oxyphenylrosindulinen bestimmt (Kalle & Co., D. R. P. 168115, 163239, 160815, 160789), die durch Schwefelnatrium und Schwefel in rotviolette Schwefelfarbstoffe übergeführt werden können. Für die Darstellung der neuen Indophenole ist teils die bekannte Methode der gemeinsamen Oxydation eines p-Diamins(p-Aminophenols) und eines Phenols (mit geringen Modifikationen) angewendet, teils konnten derartige Farbstoffe z. T. mit vorzüglicher Ausbeute erhalten werden durch Einwirkung der leicht zugänglichen p-Nitrosophenole (resp. Chlorchinonimide) auf Phenole bei Verwendung von mäßig verdünnter (70 pCt) Schwefelsäure (oder Salzsäure) in der Kälte (Gesellschaft für chem. Industrie Pat.anm. G. 18494). Hierdurch werden Kondensationsvorgänge vermieden, welche bei der bekannten Liebermannschen Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure die Bildung der einfachen Indophenole beeinträchtigen.

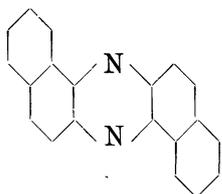
Die Oxazinfarbstoffe sind durch eine Anzahl von Galloicyaninderivaten vertreten, welche die Firma Durand Huguénin & Co. im Anschluß an frühere Arbeiten auf diesem Gebiet (vergl. B. VII 335) durch Reduktion, durch Einwirkung von Formaldehyd (D. R. P. 167805, 171459) oder durch Kondensation mit aromatischen Aminosulfo- oder -carbonsäuren (D. R. P. 175627, 175628, 178841, 182783) aus Galloicyaninfarbstoffen erhielt. Die neuen Derivate differieren von älteren Farbstoffen dieser Gruppe etwas in Löslichkeit und Nuance. Unter ihnen hat namentlich das Modernviolett (in Kombination mit p-Nitranilinrot) im Baumwolldruck Anklang gefunden.

Azinfarbstoffe, die als solche Verwendung finden sollen, sind im D. R. P. 183117, 185986 (L. Cassella & Co.) beschrieben und wurden erhalten durch Kondensation von p-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin mit Diphenyl-1·3-naphthylendiaminsulfosäuren (I) oder Einführung eines Aminrestes in sekundäre Isorosinduline (II).

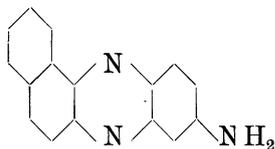


Durch eventuelles Sulfurieren resultieren daraus violette bis indigoblaue Wollfarbstoffe.

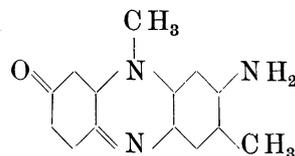
Einige weitere Verbindungen dieser Klasse sollen auf andere Farbstoffe verarbeitet werden. So läßt sich nach D. R. P. 165226 β -Naphthylamin in der Kalischmelze in $\alpha \cdot \beta$ -Dinaphthazin überführen, dessen durch Nitrieren und Reduktion erhältliche Diaminoderivate



D. R. P. 165226.



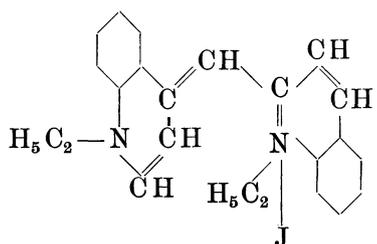
D. R. P. 157861.



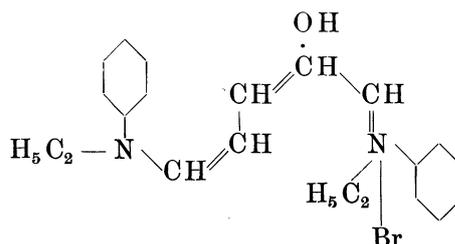
D. R. P. 189078.

(D. R. P. 166363) zur Darstellung von Diazofarbstoffen bestimmt sind. Ein Aminophenonaphthazin läßt sich nach D. R. P. 157861 durch Erhitzen eines Chrysoidins mit β -Naphthol auf höhere Temperatur gewinnen. Die in D. R. P. 189078 beschriebenen Safraninone aus Nitrosophenolen und Mono-(und Di)alkyl-m-toluyldiaminen bilden das Ausgangsmaterial zur Darstellung roter und violetter Schwefelfarbstoffe (D. R. P. 181135).

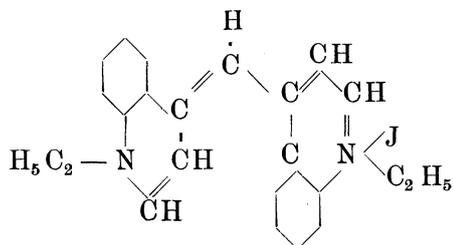
Unter den vom Chinolin derivierenden Farbstoffen interessierten namentlich die aus Chinolinium(Chinaldinium usw.)salzen und Alkalien erhältlichen Cyanine, die als sehr wirksame Sensibilisatoren in der Photographie Verwendung finden. Die Zahl derselben konnte durch weitere Arbeiten noch vermehrt werden; unter ihnen haben namentlich die blauen Pinacyanole, die von B. Homolka durch Einwirkung von Formaldehyd auf die roten sog. Isocyanine erhalten wurden, Eingang in die photographische Praxis gefunden. Die Konstitution dieser interessanten Verbindungen ist noch nicht genügend geklärt. Die von A. Miethe und G. Book befürwortete Formulierung der Farbstoffbildungen (vergl. B. VII, S. 310) schien nicht sehr wahrscheinlich; plausibler ist die Annahme von W. König*), die Farbstoffe mit den Stenhouseschen Furfurolbasen in eine Kategorie zu stellen, die von Zincke als Dianilide des Oxyglutakonaldehyds aufgefaßt werden. (Vergl. auch D. R. P. 155782 B. VII, S. 330). Die Analogie würde in den nachstehenden Formeln ihren Ausdruck finden:



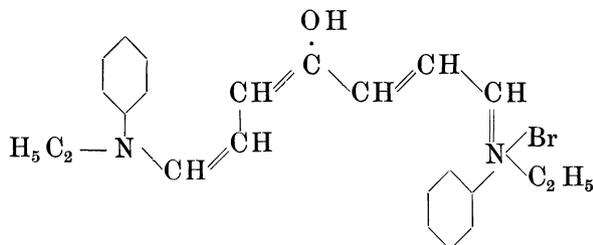
Äthylrot.



Farbstoff aus Monoäthylanilin und Furfurol.



Cyanin.



Blauer Farbstoff aus Äthylanilin und Furfurakrolein.

*) Journ. prakt. Chem. 72, 555; 73, 100.

Indessen lassen sich auch gegen diese Formulierungen Bedenken geltend machen, auf die ich schon hinwies (B. VII, S. 310).

Indophenole.

158091. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Indophenolen aus p-Chlorphenol und p-Diaminen.
160710. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
168229. } von Indophenolen aus Acetyl- resp. Toluolsulfo-p-Diaminen.
179294. } Dieselbe. Darstellung des einfachsten Indophenols
179295. } $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{O}$.
- A. 10389.* Dieselbe. Darstellung von Indophenolen aus Nitrosophenolen, Aminen und konzentrierter Salzsäure.
- G. 18494.* Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung von Indophenolen aus Nitrosophenolen resp. Chlorchinonimiden, Phenolen und Schwefelsäure.
- D. R. P. 171028. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Darstellung von Indophenolsulfosäuren aus p-Phenylendiaminsulfosäuren und Phenolen.

Gallocyaninfarbstoffe.

- D. R. P. 164320. }
167805. }
171459. } Farbwerke vorm. Durand Huguénin & Co. Darstellung
175627. } von Leukoderivaten und Umwandlungsprodukten von Gallo-
175628. } cyaninfarbstoffen.
178841. }
182783. }
166679. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung blauer Beizenfarbstoffe aus Gallocyaninfarbstoffen und Aminobenzoensäuren.
- D. R. P. 188820. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin.

Azine.

- D. R. P. 189078. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von Azinfarbstoffen aus Nitrosophenolen und Alkyl-m-Diaminen.
157861. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Naphthazinen aus o-Aminoazoverbindungen und β -Naphthol.
165226. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung von $\alpha\beta$ -Dinaphthazin aus β -Naphthylamin und Überführung in Diaminodinaphthazin durch Nitrierung und Reduktion.
168115. }
163239. } Kalle & Co. Darstellung von Oxyphenylosindulinen.
160815. }
160789. }

185986. L. Cassella & Co. Darstellung blauer Wollfarbstoffe aus p-Nitrosoacetylaminodiphenylamin und Diaryl-1·3-Naphthylendiaminsulfosäuren.
- D. R. P. 183117. Dr. F. Kehrman n. Darstellung von Farbstoffen der Naphthophenosafraninreihe.

Akridin- und Chinolinfarbstoffe.

- D. R. P. 161699. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Darstellung orangegelber bis -roter Akridinfarbstoffe aus Di-formyl-m-toluyldiamin und alkylierten m-Diaminen resp. m-Aminophenolen.
- 158761.* Dr. A. Eibner. Darstellung von Chinophthalon.
- 168948.* Dr. E. Besthorn. Darstellung von Farbstoffen aus α -Chinolin-karbonsäurechlorid.
167159. }
 167770. }
 172118. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 175034. } sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe.
 178688. }
170048. }
 170049. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 sensibilisierend wirkender Cyaninfarbstoffe.
158349. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung sensibilisierend wirkender Naphthocyaninfarbstoffe.
- Pat.anm. F. 18298.* ♦Dr. P. Fritzsche. Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe.
-

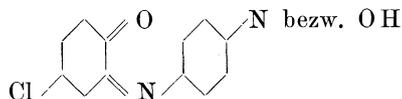
No. 158091. (F. 18328.) Kl. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von indophenolartigen Oxydationsprodukten aus p-Chlorphenol.

Vom 20. Dezember 1903.

Ausgelegt den 3. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

Als Indophenole bezeichnet man eine durch Oxydation entweder von p-Diaminen mit Phenolen mit unbesetzter Parastellung oder von p-Amidophenolen mit Phenolen oder Aminen mit unbesetzter Parastellung erhaltliche Körperklasse, welche den Chinonsauerstoff in Parastellung enthält, Körper, die sich also vom p-Chinon ableiten. In folgendem ist ein Verfahren beschrieben, welches vom p-Chlorphenol ausgeht und zum ersten Male die Herstellung von Körpern ermöglicht, welche sich wahrscheinlich vom hypothetischen o-Chinon ableiten und denen — wenigstens im Falle der Verwendung des Dialkyl-p-phenylendiamins als Komponente — die Zusammensetzung von Indophenolen des bisher unbekanntes o-Typus:



zukommen dürfte. Es war dies um so weniger vorauszusehen, als andere p-substituierte Phenole, wie p-Kresol, p-Phenolsulfosäure usw., dieses Verhalten nicht zeigen.

Solche Körper werden erhalten durch Oxydation von alkylierten p-Phenylendiaminen bzw. p-Amidophenolen mit p-Chlorphenol.

Beispiel 1.

Eine auf die bekannte Weise aus 150 Teilen Nitrosodimethylanilinbase, 86 Teilen konzentrierter Salzsäure und 186 Teilen Zinkstaub hergestellte Lösung von Dimethyl-p-phenylendiamin in 15000 Teile Wasser wird mit 140 Teilen kristallisiertem p-Chlorphenol, 120 Teilen Natronlauge, 212 Teilen Soda, 12000 Teilen Wasser vermischt. Hierzu läßt man eine Lösung von 1318 Teilen Ferricyankalium in 3500 Teilen Wasser zulaufen. Das sofort sich ausscheidende und durch Absaugen isolierte Oxydationsprodukt besitzt folgende Eigenschaften: Es löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, die durch Säuren mehr nach rot umschlägt; in Schwefelnatrium ist es sehr leicht unter Reduktion löslich. Zur Überführung in die Leukoverbindung verfährt man in der Weise, daß man das ausgeschiedene Oxydationsprodukt durch Absaugen von der Mutterlauge trennt, mit Wasser und dann mit 400 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium verrührt, wobei in der

Wärme Reduktion eintritt. Man trennt von geringen Mengen ungelöst Gebliebenem, versetzt die klare Leukolösung mit Bicarbonat, wodurch das Leukoindophenol als zuerst weiche, dann kristallinisch werdende Masse abgeschieden wird. Frisch gefällt ist die Leukoverbindung fast farblos, an der Luft wird sie leicht blau; sie löst sich leicht in Alkalihydrat, Schwefelnatrium, Salzsäure und Alkohol. Die schwefelalkalische Lösung bläut sich leicht an der Luft.

An Stelle von Ferricyankalium können bei der Oxydation auch andere Oxydationsmittel, z. B. unterchlorigsaure Salze, benutzt werden.

Das Oxydationsprodukt oder seine Leukoverbindung liefern beim Erhitzen mit Alkali-polysulfid unter geeigneten Bedingungen einen blauen Farbstoff, bei Kupferzusatz einen grünen Farbstoff.

An Stelle des Dimethyl-p-phenylendiamins können auch andere alkylierte p-Diamine, wie Diäthyl-p-phenylendiamin, Monoäthyl-p-phenylendiamin usw., Verwendung finden. Die so erhaltenen Oxydationsprodukte gleichen den vorbeschriebenen in allen Eigenschaften, ohne daß im einzelnen charakteristische Merkmale anzugeben wären.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 11 Teilen p-Amidophenol, 60 Teilen Wasser, 10 Teilen 40-prozentiger Salzsäure wird mit einer Lösung von 13 Teilen p-Chlorphenol, 33 Teilen Natronlauge 40° Bé., 100 Teilen Wasser vermischt und dieses in 290 Teilen unterchlorigsaure Natronlösung (49 g aktives Chlor im Kilogramm), 200 Teilen Kochsalz, 200 Teilen Eis bei möglichst niedriger Temperatur unter gutem Umrühren eingetragen. Das Oxydationsprodukt scheidet sich in Form des Natriumsalzes als grüne kristallinische Masse ab, die sich in Wasser, Alkohol, konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löst. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Essigsäure rot. In Schwefelnatrium löst sich das Natronsalz unter Reduktion leicht auf; aus dieser Lösung ist die Leukoverbindung mit Bicarbonat nicht fällbar, wohl aber mit Säuren.

In derselben Weise wie p-Amidophenol reagieren andere p-Amidophenole, z. B. p-Amido-o-kresol, o-o-Dichlor-p-amidophenol usw. Das Natriumsalz des Indophenols aus p-Amido-

o-kresol und p-Chlorphenol hat folgende Eigenschaften: grün metallisch glänzend, in Wasser, Alkohol, konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Schwefelnatrium löst mit schwach gelblicher Farbe, an der Luft tritt Blaufärbung ein; in dieser verdünnten Lösung erzeugt Bicarbonat keine Fällung.

Das Natriumsalz des Indophenols aus o-o-Dichlor-p-amidophenol und p-Chlorphenol hat folgende Eigenschaften: dunkelgrün, in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, in Schwefelnatrium löslich mit orange-gelber Färbung; durch Essigsäure wird hieraus die Leukoverbindung gefällt; letztere löst sich in Alkalihydrat mit blauer Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von indophenolartigen Produkten, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von p-Chlorphenol einerseits und alkylierten p-Diaminen oder p-Amidophenolen in wäßriger Lösung mit Hilfe der bekannten Oxydationsmittel oxydiert.

Aus späteren Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß es sich bei obiger Reaktion nicht um die Bildung eines o-Indophenols handelt, sondern daß das p-ständige Chlor bei der Oxydation eliminiert wird.

No. 160710. (A. 10636.) KL. 12 q.

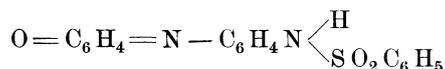
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen.

Vom 16. Januar 1904.

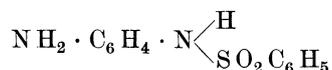
Ausgelegt den 25. Januar 1905. — Erteilt den 10. April 1905.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung einer Gruppe von Indophenolen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie, wie die Formel des einfachsten Repräsentanten



zeigt, die Arylsulfamidogruppe enthalten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt in der Weise, daß man ein Phenol mit freier Parastellung und Arylsulfo-p-phenyldiamin (p-Aminobenzosulfanilid)



bezw. dessen Homologe und Substitutionsprodukte der gemeinsamen Oxydation unterwirft.

Da über die Herstellung derartiger Indophenole bisher nichts bekannt geworden ist, so ließ sich nicht voraussehen, ob es überhaupt möglich sein würde, in diesen Fällen zu Indophenolen zu gelangen, und welche Eigenschaften die so gewonnenen Produkte haben würden.

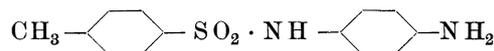
Es hat sich nun gezeigt, daß die Bildung derartiger Indophenole außerordentlich glatt erfolgt, und daß sie sich durch ihre Beständigkeit auszeichnen. Diese neuen Indophenole sind nämlich gegen Säuren und Alkalien, namentlich Soda, sehr beständig; sie lösen sich

in Natronlauge bezw. Soda mit intensiv blauer Farbe und lassen sich aus solchen Lösungen durch Bicarbonat oder Säuren als rotbraune Niederschläge ausfällen.

Beispiele:

1. Indophenol aus p-Toluolsulfo-p-phenyldiamin und Phenol durch Oxydation in saurer Lösung.

26,2 g p-Toluolsulfo-p-phenyldiamin



werden in 600 ccm Wasser unter Zusatz von 26 g roher Salzsäure (12° Bé.) gelöst, mit Eis gekühlt und unter gutem Rühren mit einer Mischung von 28 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser versetzt. Nachdem die so erhaltene Mischung auf 0° abgekühlt ist; wird sie mit der berechneten Menge Natriumbichromat oxydiert. Das Indophenol scheidet sich als rotbrauner Niederschlag ab, der in der üblichen Weise durch Absaugen, Auswaschen und Trocknen gewonnen wird. Es löst sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe auf.

2. Indophenol aus p-Toluolsulfo-p-phenyldiamin und o-Kresol durch Oxydation in alkalischer Lösung.

26,2 g p-Toluolsulfo-p-phenyldiamin werden in 200 ccm Wasser und 10 ccm Natron-

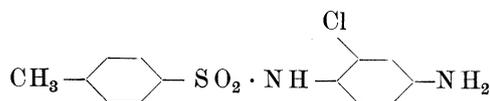
lauge 40° Bé. gelöst und mit einer Lösung von 10,8 g o-Kresol und 150 ccm Wasser mit 9 ccm Natronlauge vermischt. Die mit Eis gekühlte Mischung wird mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, welche 3,2 g Sauerstoff entspricht, oxydiert, wobei die Temperatur durch entsprechende Eismengen auf etwa 0 bis 2° gehalten wird. Nach beendeter Oxydation wird das gebildete Indophenol durch Zusatz von Mineralsäuren ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

3. Indophenol aus p-Toluolsulfo-p-phenylendiamin und m-Kresol.

Die Darstellung des Indophenols wird ganz entsprechend wie in Beispiel 2 ausgeführt, indem das dort verwendete o-Kresol hier durch m-Kresol ersetzt wird.

4. Indophenol aus p-Toluolsulfo-o-chlor-p-phenylendiamin und Phenol.

Eine Lösung von 29,7 g p-Toluolsulfo-o-chlor-p-phenylendiamin (Schmp. 167°)



in 200 ccm Wasser und 200 ccm Natronlauge (40° Bé.) wird mit einer warmen Lösung von 9,4 g Phenol in 100 ccm Wasser vermischt. Die mit Eis gekühlte Mischung wird mit der für die Oxydation berechneten Menge unterchlorigsauren Natriums versetzt und nach beendeter Reaktion das Indophenol durch Mineralsäuren oder Bicarbonat ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

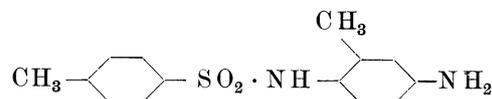
5. Indophenol aus p-Toluolsulfo-phenylendiamin und α -Naphthol.

Eine Lösung von 26,2 g p-Toluolsulfo-phenylendiamin in etwa 400 ccm Wasser und 8,3 ccm Natronlauge (40° Bé.) wird mit einer Lösung von 14,4 g α -Naphthol in Wasser, welche 8,3 ccm Natronlauge (40° Bé.) enthält, vermischt und diese Mischung unter guter Kühlung und gutem Rühren mit der 3,2 g Sauerstoff entsprechenden Menge von Natriumhypochloritlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Indophenol durch Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure event. unter Kühlung ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Indophenol bildet ein rotbraunes Pulver, das sich in Natronlauge und Soda mit intensiv blauer Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren oder Bi-

carbonat wieder als rotbraunes Pulver ausgefällt wird.

6. Indophenol aus p-Toluolsulfo-o-m-Toluyldiamin und o-Kresol.

27,6 g p-Toluolsulfo-o-m-toluyldiamin (Schmp. 146°):



werden in etwa 400 ccm Wasser unter Zusatz von 8,3 ccm Natronlauge (40° Bé.) gelöst, diese Lösung mit 10,8 g o-Kresol, das in Wasser unter Zusatz von 8,3 ccm Natronlauge (40° Bé.) aufgelöst worden ist, vermischt und diese Mischung unter guter Kühlung und Rühren mit der 3,2 g Sauerstoff entsprechenden Menge Natriumhypochloritlösung versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Indophenol durch Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure ausgefällt, gewaschen und getrocknet. Man erhält ein rotbraunes Pulver, das in Natronlauge und Soda mit blauer Farbe löslich ist und durch Säuren oder Bicarbonat wieder ausgeschieden wird.

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltlichen Indophenole zeigen eine weitgehende Übereinstimmung in ihren Eigenschaften; sie sind rotbraune Pulver, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Natronlauge und Soda mit intensiv blauer Farbe lösen und durch Säuren oder Bicarbonat aus diesen Lösungen wieder ausgefällt werden. Sie sind gegen Soda sehr beständig, während sie durch Natronlauge erst nach einiger Zeit zerstört werden.

Die neuen Indophenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der neuen Indophenole dienenden Arylsulfoderivate des p-Phenylendiamins und seiner Homologen bzw. Substitutionsprodukte werden aus den entsprechenden Arylsulfoderivaten der Monamine durch Nitrierung nach dem Verfahren des Patentes 157859 der Kl. 12q und darauffolgende Reduktion in der üblichen Weise erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen, welche die Arylsulfamidgruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phenol mit freier Parastellung und Arylsulfo-p-phenylendiamin bzw. dessen Homologe und Substitutionsprodukte der gemeinsamen Oxydation unterwirft.

No. 168229. (A. 11400.) Kl. 12 o.
 AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole.

Vom 16. Oktober 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Die Bildung von Indophenolen durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenolen nimmt bekanntlich keinen glatten Verlauf, und aus diesem Grunde ist dieser Weg für die Darstellung der Indophenole in fabriktorischem Maßstabe wenig geeignet.

Es wurde nun gefunden, daß die Indophenolbildung sehr glatt und mit wesentlich besserer Ausbeute verläuft, wenn man vom Acet-p-phenylendiamin ausgeht und durch Zusammenoxydation desselben mit Phenolen die Acetverbindung der entsprechenden Indophenole bildet.

Wenn man z. B. p-Phenylendiamin und Phenol einerseits und Acetyl-p-phenylendiamin und Phenol andererseits unter sonst gleichen Bedingungen zusammenoxydiert, so erhält man im ersteren Falle nur etwa 22 pCt der Theorie, im letzteren Falle dagegen etwa 64 pCt der Indophenolverbindung. Die Oxydation selbst erfolgt zweckmäßig in alkalischer Lösung und wird daher z. B. mittelst Hypochloritlösung oder Ferricyankalium vorgenommen.

Beispiel 1.

Man löst 15 kg Acet-p-phenylendiamin in 600 l Wasser auf Zusatz von 20 kg Salzsäure von 12° Bé. auf und macht die abgekühlte Lösung durch Zusatz von 12 kg Natronlauge schwach alkalisch. Man vermischt diese Lösung nun mit einer gleichfalls abgekühlten Lösung von 12 kg o-Kresol in 200 l Wasser und 12 kg Natronlauge. Die Mischung gießt man alsdann rasch ein in 330 kg einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron von 4,75 pCt Chlorgehalt, welche mit etwa dem gleichen Volumen Eis versetzt war. Das Flüssigkeitsgemisch färbt sich sofort blau; das sich zunächst in harziger Form ausscheidende Indophenol wird nach etwa einstündigem Rühren körnig kristallinisch und wird alsdann durch Abfiltrieren von den Mutterlaugen getrennt. Es stellt ein rotbraunes Pulver dar, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist. Aus siedendem Wasser kann es umkristallisiert und in Form feiner ziegelroter Nadelchen erhalten werden. Durch Erwärmen mit Schwefelnatrium kann das Indophenol in seine Leukoverbindung übergeführt bzw. gleichzeitig entacetyliert werden.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Acetyl-Indophenole aus Phenol

selbst oder Substitutionsprodukten desselben mit freier Parastellung.

Beispiel 2.

Acetyl-p-phenylendiamin + Phenol.

7,5 kg fein gepulvertes Acetyl-p-phenylendiamin werden in 180 l Wasser warm gelöst und die Lösung sodann unter gutem Rühren auf 320 kg Eis gegossen. Hierzu fügt man eine Lösung von 5 kg Phenol in 20 l Wasser + 6,4 kg Natronlauge, nachdem diese Lösung vorher auf -8° abgekühlt worden war. Die Oxydation dieser Mischung erfolgt, indem man 200 l Natriumhypochloritlösung (1 bis 1,2 pCt Sauerstoff), die zuvor auf -6° abgekühlt worden ist, langsam einfließen läßt. Diese Oxydation dauert gewöhnlich etwa 1 Stunde, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur während der Oxydation bei 0° oder etwas tiefer gehalten wird. Das Reaktionsprodukt beginnt sich während des Zusatzes der Chlorlauge auszuscheiden und wird nach beendeter Oxydation durch Absaugen und Trocknen gewonnen. Es wird so als ein braunrotes Pulver erhalten, das sich in Wasser mit braunroter Farbe löst; in Alkohol ist es gleichfalls mit braunroter Farbe löslich. Durch Erwärmen mit Schwefelnatrium kann das Produkt zur Leukoverbindung reduziert bzw. gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten werden.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der Acetylintophenole aus anderen Substitutionsprodukten des Phenols mit freier Parastellung.

Die wie vorstehend dargestellten Produkte sollen in erster Linie entweder als Indophenole oder nach Reduktion und Abspaltung der Acetylgruppe zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole, darin bestehend, daß man Acet-p-phenylendiamin in Gegenwart von Phenol oder dessen Substitutionsprodukten mit freier Parastellung in alkalischer Lösung oxydiert.

Fr. P. 345866 vom 2. Mai 1905. E. P. 27499 vom 16. Dezember 1904.

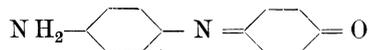
No. 179294. (A. 12107.) KL. 12 q.
 AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung des Indophenols: NH_2 ——N==O.

Vom 6. Juni 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Es ist bekannt, daß die Herstellung des Indophenols folgender Formel:



nach den bisher bekannt gewordenen Verfahren der gemeinsamen Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol nicht glatt verläuft, und aus diesem Grunde hat, soweit bekannt, dieses Verfahren keinen Eingang in die Technik gefunden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Darstellung des obengenannten Indophenols sich unter gewissen Bedingungen sehr leicht ausführen läßt, und zwar unter Erzielung einer nahezu quantitativen Ausbeute. Die Arbeitsbedingung, unter welcher dies gelingt, ist die Oxydation in neutraler bzw. schwach carbonatalkalischer, wäßriger Lösung vermittelt gewisser unlöslicher Metallsuperoxyde, nämlich Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd, wobei außerdem dem Reaktionsgemisch einerseits Dinatriumphosphat zugesetzt wird, um die Oxydationswirkung der Metallsuperoxyde zu befördern, andererseits dafür Sorge zu tragen ist, daß das Entstehen einer ätzalkalischen Lösung im Verlaufe der Reaktion unterbleibt.

Beispiel:

10,8 Teile p-Phenylendiamin und 10 Teile Phenol werden in 1500 bis 2000 Teilen Wasser gelöst. In die etwa 10 bis 15° warme Flüssigkeit läßt man unter gutem Umrühren eine Bleisuperoxydpaste einlaufen, welche einen Gehalt von 48 Teilen PbO_2 aufweist, und der man vorher 50 Teile Dinatriumphosphat und 35 Teile Natriumbikarbonat in Lösung zugesetzt hat. Die Indophenolbildung erfolgt fast augenblicklich, das entstandene Indophenol scheidet sich in

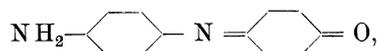
kleinen messingglänzenden Kristallblättchen nahezu vollkommen aus und wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt; aus dem erhaltenen Rückstand, welcher noch Bleiphosphat beigemischt enthält, wird das Indophenol durch Alkohol oder durch heißes Wasser extrahiert.

Das unmittelbar erhaltene Reaktionsgemisch von Indophenol und Bleiphosphat kann auch in der Weise aufgearbeitet werden, daß man das Indophenol durch reduzierende Mittel, wie z. B. Schwefelnatrium, in seine Leukoverbindung: p-p¹-Aminoxydiphenylamin überführt und nach der Abtrennung von der Bleiverbindung dieses Diphenylaminderivat in üblicher Weise abscheidet.

In der gleichen Weise, wie vorstehend angegeben, wird die Oxydation sowie die Isolierung des Indophenols bzw. Aminoxydiphenylamins vorgenommen, wenn an Stelle des Bleisuperoxyds Mangansuperoxyd angewendet wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des Indophenols



darin bestehend, daß man p-Phenylendiamin und Phenol in wäßriger Lösung mittelst Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd unter Zusatz von Dinatriumphosphat sowie unter Abstumpfung des bei der Reaktion sich bildenden freien Ätzalkalis durch Alkalibikarbonat zusammenoxydiert.

E. P. 27000 vom 27. Dezember 1905. Fr. P. 370787 vom 27. Dezember 1905.

No. 179295. (A. 12540.) Kl. 12 q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

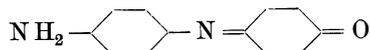
Verfahren zur Darstellung des Indophenols: NH_2 ——N==O.

Zusatz zum Patente 179294 vom 6. Juni 1905.

Vom 5. November 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Durch Patent 179294 ist ein Verfahren zur Darstellung des Indophenols folgender Konstitution:



geschützt.

Das Verfahren besteht darin, daß man p-Phenylendiamin und Phenol mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd zusammenoxydiert bei Gegenwart von Dinatriumphosphat zwecks Erregung der Oxydationswirkung und unter Zusatz geeigneter Salze, durch welche ein Ätzalkalischwerden der Flüssigkeit vermieden wird.

Es hat sich nun gezeigt, daß man das obengenannte Indophenol in sehr reinem Zustande aus den erwähnten Ausgangsmaterialien mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd auch ohne den Zusatz des Dinatriumphosphats darstellen kann; da in diesem Falle das Auftreten freien Ätzalkalis ausgeschlossen ist, so kann auch der Zusatz eines das Entstehen ätzalkalischer Lösungen verhindernden Salzes unterbleiben.

Beispiel:

21,6 Teile p-Phenylendiamin, 20 Teile Phenol werden in 3000 Teilen Wasser gelöst. Zu der etwa 10 bis 15° warmen Lösung gibt man unter Umrühren eine Bleisuperoxydpaste, deren Gehalt 96 Gewichtsteilen PbO_2 entspricht. Die Bildung des sich in kristallinischer Form ausscheidenden Indophenols erfolgt sehr

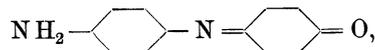
rasch. Man trennt durch Filtrieren das Gemenge von Bleioxyd und Indophenol von der Mutterlauge und extrahiert dann dieses Gemenge behufs Gewinnung des Indophenols mit Alkohol oder mit heißem Wasser.

Das Gemenge von Bleioxyd und Indophenol kann auch in der Weise verarbeitet werden, daß man es mit reduzierenden Mitteln, wie z. B. Schwefelnatrium, behandelt, wodurch das Bleioxyd in Schwefelblei, das Indophenol in seine Leukoverbindung: p-p¹-Aminooxydiphenylamin übergeführt werden, welches in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet man, nachdem das Schwefelblei durch Filtration abgetrennt worden ist, das Diphenylaminderivat in üblicher Weise ab.

Soll das Zusammenoxydieren der Komponenten mit Braunstein ausgeführt werden, so ersetzt man die im Beispiel angegebene Menge Bleisuperoxyd durch das 38 kg MnO_2 entsprechende Gewicht Braunstein und verfährt im übrigen in gleicher Weise.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 179294 geschützten Verfahrens zur Darstellung des Indophenols



darin bestehend, daß man die Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd ohne Gegenwart von Dinatriumphosphat und Alkalibicarbonat ausführt.

PATENTANMELDUNG G. 18494. KL. 12 q.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen (Chinophenolimid).

Vom 9. Juni 1903.

Versagt Februar 1906.

Ausgelegt den 17. Oktober 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen (Chinophenolimid), darin bestehend, daß ein Molekül eines Nitrosophenols oder eines Chinonchlorimids mit einem Molekül eines Phenols in 60 bis 90 pCt Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (unterhalb 40°) kondensiert wird.

Fr. P. 330388 vom 18. März 1903. Vergl. Pat.anm. G. 18017 B. VII, S. 332. Für die Darstellung des Indophenols aus p-Xylenol und Nitroso-

phenol beispielsweise werden 12,2 Teile p-Xylenol mit 85 Teilen 70prozentiger Schwefelsäure fein verrieben und bei 0–5° allmählich 12,3 Teile Nitrosophenol eingetragen. Man rührt kalt bis zum Verschwinden des letzteren, gießt in Natronlauge + Eis und scheidet aus der blauen Lösung das Indophenolnatrium durch Kochsalz in grünlänzenden Nadelchen ab.

Nitrosophenol kann durch Nitroso-o-Kresol und Chlorchinonimid, Xylenol durch Phenol, o-Kresol, α -Naphthol ersetzt werden. Angedeutet war diese Bildung von Indophenolen von A. Hirsch, Ber. 13, 1903.

PATENTANMELDUNG A. 10389. KL. 12 q.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen.

Vom 13. Oktober 1903.

Versagt Februar 1906.

Ausgelegt den 9. Februar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indophenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Amine mit freier p-Stellung auf Nitrosophenol und dessen Homologe in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure mit und ohne

Anwendung von Kondensations- und Verdünnungsmitteln einwirken läßt.

Fr. P. 345099 vom 19. Juli 1904. E. P. 15935 vom 18. Juli 1904. Vergl. Pat.anm. G. 18017 B. VII, S. 332.

No. 171028. (O. 4702.) KL. 12 q. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren.

Vom 1. Dezember 1904.

Ausgelegt den 22. Mai 1905. — Erteilt den 2. April 1906.

Es ist bekannt, daß sich aus p-Aminophenol und Phenolen Indophenole nur unter bestimmten Bedingungen — bei möglichst niedriger Temperatur — in guter Ausbeute darstellen lassen (vergl. Patentschrift 157288, Kl. 12 q und französ. Patent 326088).

Aus p-Phenylendiamin und Phenol erhält man bei gemeinschaftlicher Oxydation nur Spuren von Indophenol (vergl. Patentschrift 139204, Kl. 12 q).

Andere Indophenole sind so unbeständig, daß sie sofort nach ihrer Darstellung weiter verarbeitet werden müssen.

Es wurde nun im Gegensatz hierzu gefunden, daß sich aus p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen bei gemeinsamer Oxydation in alkalischer Lösung Indophenolsulfosäuren nicht nur in außerordentlich glatter Reaktion darstellen lassen, sondern daß diese auch eine Beständigkeit besitzen, wie sie bei dieser Körperklasse nicht erwartet werden konnte. Proben, die mehrere Jahre gelagert hatten, erwiesen sich bei erneuter Untersuchung als völlig unverändert und lieferten beim Behandeln mit Schwefelnatrium die gelblichen Lösungen der entsprechenden Diphenylamin-

derivate. Sie enthielten also keine Kondensationsprodukte, deren Anwesenheit sich durch eine schmutzig violettbraune Farbe der mit Schwefelnatrium behandelten Lösung verraten haben würde.

Es ist nicht nötig, bei der Oxydation die in der Patentschrift 157288 geforderte niedrige Temperatur einzuhalten, man kann auch bei + 5° C arbeiten.

Das Verfahren sei im folgenden näher erläutert:

47 Teile p-Phenylendiaminsulfosäure und 27,2 Teile m-Kresol werden in 500 Teilen Wasser und 70 Teilen Natronlauge 35° Bé. gelöst, mit Eis gekühlt und mit einer Natriumhypochloritlösung, welche 8 Teilen Sauerstoff entspricht, oxydiert. Hierbei darf die Temperatur bis + 5° C steigen, ohne daß die Ausbeute wesentlich beeinflußt wird. Es entsteht eine blauviolette Lösung, aus der die Indophenolsulfosäure auf Zusatz von Kochsalz fast quantitativ als metallisch glänzender Niederschlag sich ausscheidet. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst. Konzentrierte Natronlauge bewirkt Farbenumschlag nach Reinblau, verdünnte Salzsäure nach Schwärzlichblau. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Indophenolsulfosäure mit gelblichgrüner Farbe. Schwefelnatrium erzeugt die hellgelbe Lösung des Diphenylaminderivates.

Die entsprechende Indophenolsulfosäure aus o-Kresol wird in gleicher Weise dargestellt. Deren wäßrige Lösung ist etwas rötlicher und wird durch konzentrierte Natronlauge gleichfalls nach Blau verändert.

Die Indophenolsulfosäure aus Phenol zeichnet sich durch eine außerordentlich leichte Löslichkeit aus und kann aus der rein blau gefärbten Oxydationsflüssigkeit nur schwer ausgesalzen werden.

Die Indophenolsulfosäure, die aus α -Oxy-naphthoesäure in der oben beschriebenen Weise dargestellt werden kann, löst sich in Wasser mit bordeauxroter Farbe und verhält sich obigen Indophenolsulfosäuren sehr ähnlich.

An Stelle von Hypochlorit können andere in alkalischer Lösung wirksame Oxydationsmittel in äquivalenten Mengen benutzt werden.

Die Stellung der Sulfogruppe in diesen Indophenolsulfosäuren ist noch nicht genau bestimmt, wahrscheinlich befindet sie sich in m-Stellung zum Brückenstickstoffatom.

Die Indophenolsulfosäuren des vorliegenden Verfahrens sind wichtige Zwischenprodukte für die Fabrikation von Schwefelfarbstoffen. Wegen ihrer Reinheit sind sie auch befähigt, Schwefelfarbstoffe zu liefern, welche sich durch reine Nuancen auszeichnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indophenolsulfosäuren, bestehend in gemeinsamer Oxydation von p-Phenylendiaminsulfosäure und Phenolen in alkalischer Lösung.

Fr. P. 352200 vom 1. März 1905. A. P. 798807 vom 13. April 1905 A. Laska (K. Oehler). E. P. 7838 vom 12. April 1905 (Konvention 30. November 1904).

No. 164320. (F. 20030.) KL. 22 c. FARBWERKE vorm. L. DURAND, HUGUENIN & CO. IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Galloicyanine.

Zusatz zum Patente 108550 vom 12. Oktober 1898.*)

Vom 4. April 1905.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

In der Patentschrift 108550 ist ein Verfahren zur Darstellung der Leukogalloicyanine beschrieben, welches darin besteht, daß die Galloicyanine in Lösung oder in Suspension mit chemischen Reduktionsmitteln behandelt werden.

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen wurde nun gefunden, daß man diese Reduktion auch

mit Hilfe des elektrischen Stromes in elektrolytischem Bade ausführen kann. Die dabei erhaltenen Produkte sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften identisch mit den nach dem Verfahren der Patentschrift 108550 erhaltenen. Die elektrolytische Reduktion hat gegenüber der rein chemischen außer der großen Einfachheit den Vorteil, daß man in die Reduktions-

*) Früheres Zusatzpatent 138763, B. VII, S. 339.

flüssigkeit keine fremden Substanzen zu bringen braucht, welche später wieder entfernt werden müssen. Man erhält vielmehr sofort Lösungen, welche eine weitere Reinigung erübrigen.

Zur Ausführung des Verfahrens suspendiert man die Farbstoffe in verdünnten Säuren und elektrolysiert unter Rührung im Kathodenraum einer durch Diaphragma geteilten Zelle. Als Kathodenmaterial kann man alle Leiter 1. Klasse verwenden, die in der betreffenden Säure unlöslich sind. Ein Zusatz von sogenannten Wasserstoffüberträgern, z. B. Zinnsalzen, Titansalzen usw., kann geschehen, ist aber überflüssig.

Beispiel 1.

30 g Gallaminblau GM werden in 660 ccm Wasser suspendiert, dem man 33 g konzentrierte Salzsäure zusetzt. Diese Lösung bildet den Katolyt. Kathode ist ein Platinblech von 1 qdm wirksamer Oberfläche. Im Anodenraum befindet sich Salzsäure und eine Kohleanode. Man reduziert mit 1 bis 1,5 Amp. Stromdichte pro Quadratdezimeter bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80°. Die Reduktion ist beendet, sobald aller Farbstoff in Lösung gegangen und die ursprünglich violette Farbe in einen wenig intensiven bräunlichgrünen Ton umgeschlagen ist. Durch Aussalzen aus dieser Lösung erhält man das Leukoprodukt in fester Form.

In der gleichen Weise lassen sich die übrigen Farbstoffe dieser Reihe reduzieren.

Beispiel 2.

Im Kathodenraum einer durch Diaphragma geteilten Zelle befinden sich 600 g Wasser mit 25 g Schwefelsäure, in welche man 30 g Gallocyanin DH einrührt. Kathode ist ein Bleiblech von 1 qdm wirksamer Oberfläche. Der Anodenraum ist mit etwa 30 prozentiger Schwefelsäure gefüllt und enthält ein Bleiblech als Anode. Temperatur 70 bis 80°. Stromdichte 1,5 Amp. Gegen Ende des Versuches schlägt die Farbe in ein schmutziges Grün um, und das Leukoprodukt fällt in Form eines fein kristallinischen Niederschlages aus, dessen Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrt. Durch Abfiltrieren gewinnt man das gewünschte Leukoprodukt.

Auch die übrigen Gallocyanine lassen sich in ähnlicher Weise reduzieren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der in der Patentschrift 108550 beschriebenen Leukogallocyanine, darin bestehend, daß man die Reduktion der suspendierten oder gelösten Farbstoffe statt mit chemischen Mitteln im elektrolytischen Bade ausführt.

E. P. 7835 vom 12. April 1905. Fr. P. 280176 Zusatz vom 4. September 1905.

No. 167805. (F. 19724.) KL. 22 c. FARBWERKE FORM. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung neuer von grünblau bis gelbgrün färbender Farbstoffe der Gallocyaninreihe.

Vom 25. Januar 1905.

Ausgelegt den 12. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Formaldehyd reagiert mit den Gallocyanin-farbstoffen entweder in wäßriger Lösung oder in wäßriger Lösung bei Gegenwart von organischen Säuren oder Mineralsäuren. Die Reaktion wird im allgemeinen durch die Gegenwart von Säuren begünstigt, und zwar um so mehr, je konzentrierter letztere sind; in konzentrierter Schwefelsäure z. B. vollzieht sich die Reaktion ohne irgendwelche äußere Wärmezufuhr. Das Erhitzen begünstigt auch die Reaktion.

Die verschiedenen Gallocyanin-farbstoffe reagieren nicht alle mit derselben Leichtigkeit noch mit derselben Geschwindigkeit.

Bei Gegenwart von Säuren vermag sich das Formaldehyd jedenfalls in verschiedenen Mengenverhältnissen mit dem Gallocyanin-farb-

stoff zu kombinieren, so daß ein bestimmter Gallocyanin-farbstoff mit Formaldehyd verschiedene Reaktionsprodukte, deren Konstitution noch nicht festgestellt ist, liefern kann. Wenn auch, allem Anscheine nach, äquimolekulare Mengenverhältnisse die am schärfsten definierbaren Reaktionsprodukte geben, so ist man doch nicht an eine bestimmte Vorschrift über die anzuwendenden Mengenverhältnisse gebunden.

Die mittels dieser Reaktion erhaltlichen Farbstoffe können sowohl in der Druckerei als in der Färberei Verwendung finden; auf Chrombeizen färben sie in grünblauen bis gelblichgrünen, licht- und walkechten Tönen. In trockenem Zustande stellen sie graue, mehr oder weniger dunkle Pulver dar, die sich in konzen-

trierter Schwefelsäure mit grünlicher bis bläulicher Farbe auflösen. Die aus nicht sulfonierten Galloicyaninen hergestellten Produkte haben sowohl sauren als basischen Charakter: mit den Säuren bilden sie Salze, die sich in Wasser mit bräunlicher Farbe lösen und aus deren wäßrigen Lösungen die wasserunlöslichen Farbbasen durch einen Zusatz von schwachen Alkalien ausgefällt werden können; diese Farbbasen geben mit Ätzalkalien Lösungen, die sich mehr oder weniger an der Luft oxydieren.

Die Verbindungen des Formaldehyds mit den Galloicyaninen verändern sich durch längere Einwirkung von Wasser bei mehr oder weniger hohen Temperaturen, besonders in Gegenwart von Säuren; sie gehen auf diese Weise in neue Produkte über, die in Wasser viel löslicher sind, sich in Gegenwart von Alkalien an der Luft rasch oxydieren und deren Lösungen in Schwefelsäure bei mäßigem Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, eine intensiv grünblaue Färbung annehmen. Diese veränderten Produkte liefern bei ihrer Verwendung in der Druckerei und der Färberei blauere Nuancen als die Formaldehyd-Galloicyaninverbindungen, von welchen sie abgeleitet sind.

Selbstverständlich können diese veränderten Farbstoffe direkt vermittelt des Formaldehyds und der Galloicyanine erhalten werden, wenn man die Kondensation des Formaldehyds mit den Galloicyaninen in Gegenwart von Wasser und einer Säure vornimmt und das Reaktionsgemisch längere Zeit oder auf höhere Temperaturen erhitzt. Wenn das Erhitzen — vor Beendigung der Veränderung — unterbrochen wird, so werden Mischungen der primären Verbindungen und der veränderten Farbstoffe erhalten, welche Mischungen, in gewissen Fällen, technisch vorteilhaft verwendbar sind.

Beispiel 1.

37 kg des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure erhaltenen Galloicyanins werden in 500 l warmem Wasser gelöst, mit 12 kg 40 prozentigem Formaldehyd versetzt und hierauf bei 100° C während 10 bis 12 Stunden erhitzt, d. h. bis die Flüssigkeit ausgesprochen gelblichgrün geworden ist. Man läßt ein wenig abkühlen und fällt dann den Farbstoff mittelst 100 kg Kochsalz aus. Derselbe färbt chromgebeizte Wolle in blauen Tönen an.

Beispiel 2.

Zu 70 l Wasser werden 100 kg Salzsäure von 21° Bé., 37 kg des in Beispiel 1 erwähnten Galloicyanins (oder die entsprechende Menge eines anderen Galloicyanins) und 9 kg

40 prozentiges Formaldehyd zugezsetzt. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Umwandlung vollendet; man setzt dann noch 50 kg Ätznatron von 38° Bé. und hierauf 20 kg Kochsalz hinzu. Chromgebeizte Wolle wird durch den erhaltenen Farbstoff gelbgrün gefärbt.

Beispiel 3.

30 kg Oxalsäure werden in 125 l warmem Wasser gelöst, dann mit 37 kg des in Beispiel 1 angegebenen Galloicyanins und hierauf mit 12 kg 40 prozentigem Formaldehyd versetzt. Man erhitzt bei 100° C, bis die Umwandlung vollendet ist, d. h. während ungefähr 6 Stunden, worauf der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt wird. Letzterer färbt chromgebeizte Wolle in hellblauen Tönen an.

Beispiel 4.

37 kg des in Beispiel 1 erwähnten Galloicyanins (oder die entsprechende Menge eines anderen Galloicyanins) werden — ohne äußere Wärmezufuhr — in 120 kg konzentrierter Schwefelsäure gelöst; hierauf werden — unter gutem Umrühren — allmählich 8 kg 40 prozentiges Formaldehyd zugezsetzt. Nach 2 bis 3 Stunden läßt man das Reaktionsgemisch in 600 l Wasser einfließen, die 150 kg Kochsalz enthalten; nach Erkalten wird der Farbstoff abfiltriert. Dieser färbt chromgebeizte Wolle gelbgrün.

Beispiel 5.

37 kg des in Beispiel 1 angegebenen Galloicyanins werden in 70 l warmes Wasser gebracht und die Masse mit 100 kg Salzsäure von 21° Bé. und hierauf mit 16 kg 40 prozentigem Formaldehyd versetzt. Man erwärmt auf 90° C und setzt nach einiger Zeit 500 l Salzwasser hinzu. Nach Erkalten wird der Farbstoff abfiltriert. Derselbe färbt chromgebeizte Wolle grün.

Beispiel 6.

Zu 37 kg des in Beispiel 1 angegebenen Galloicyanins und 50 l warmem Wasser werden 100 kg Salzsäure von 21° Bé. und hierauf 4 kg 40 prozentiges Formaldehyd zugezsetzt. Man erhitzt bei 100° C, bis die Umwandlung vollendet ist, und fällt den Farbstoff durch Eingießen der Reaktionsmasse in 500 l Salzwasser aus. Chromgebeizte Wolle wird durch denselben indigoblau gefärbt.

Beispiel 7.

33 kg des aus Nitrosodimethylanilin und Gallaminsäure erhaltenen Gallocoyanins werden in 110 kg Schwefelsäure von 66° Bé. aufgelöst und die erhaltene Lösung allmählich, unter gutem Umrühren, mit 9 kg 40prozentigem Formaldehyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach einiger Zeit in 600 l Salzwasser gegossen und, nach Erkalten, der abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Derselbe erzeugt auf chromgebeizter Wolle ein bläulich-grünes Grün.

Beispiel 8.

37 kg eines der nach den vorangehenden Beispielen erhaltenen Farbstoffes werden zu 400 l Wasser und 40 kg Salzsäure von 21° Bé. zugesetzt und hierauf die Masse während 20 Stunden gekocht oder während 6 Stunden unter Druck bei 125° C erhitzt. Nach Erkalten wird der Farbstoff durch Zusatz von

Kochsalz ausgefällt und hierauf abfiltriert. Er färbt chromgebeizte Wolle blau.

Natürlich erhält man denselben Farbstoff, wenn 37 kg des in den Beispielen angewendeten Gallocoyanins in 400 l warmem Wasser aufgelöst werden, die erhaltene Lösung mit 40 kg Salzsäure und 9 kg 40prozentigem Formaldehyd versetzt, hierauf während mehr als 20 Stunden bei 100° C erhitzt und schließlich der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt wird.

Beispiel 9.

Man kann denselben Farbstoff wie in Beispiel 8 erhalten, wenn man die Salzsäure wegläßt, dagegen länger oder auf höhere Temperaturen erhitzt oder indem man die Salzsäure durch andere Säuren (auch organische Säuren) oder durch organische Salze, wie Anilinchlorhydrat, salzsaures Dimethylanilin usw., oder durch Mineralsalze, wie Chlorzink, Zinksulfat, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Natriumsulfat usw., ersetzt.

Charakteristische Reaktionen der Farbstoffe der Beispiele 1 bis 7.

Wäßrige Lösung gelblich.

Wäßrige Lösung bei Zusatz von:

- a) essigsäurem Natron grünlicher Niederschlag;
- b) Natronlauge bräunlicher Niederschlag;
- c) Salzsäure geht in Rosa über;
- d) Salzsäure und Natriumnitrit intensiv fuchsinrot.

Schwefelsäurelösung schwach blaugrün.

Schwefelsäurelösung bei Zusatz von:

einem Oxydationsmittel, z. B. Mangandioxyd . . . geht ins Graue über.

Charakteristische Reaktionen der Farbstoffe der Beispiele 8 und 9.

Wäßrige Lösung bräunlich.

Wäßrige Lösung bei Zusatz von:

- a) essigsäurem Natron grünlicher Niederschlag;
- b) Natronlauge bräunlicher Niederschlag, der sich an der Luft oxydiert;
- c) Salzsäure rosa Färbung;
- d) Salzsäure und Natriumnitrit intensiv fuchsinrot.

Schwefelsäurelösung schwach violett;

bei Zusatz eines Oxydationsmittels,

z. B. Mangandioxyd intensiv blau.

Enthalten die Farbstoffe der Beispiele 8 und 9 noch Spuren der ursprünglichen Farbstoffe, so werden die Reaktionen etwas beeinträchtigt und sind nicht ganz so deutlich.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung neuer von blau bis gelblichgrün färbender Farbstoffe, darin bestehend, daß Gallocoyaninfarbstoffe in ge-

eignetem neutralen oder sauren Medium mit Formaldehyd behandelt werden.

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhaltenen Produkte in wasserlöslichere und

blauer (von blau bis grün) färbende Farbstoffe, indem diese Produkte mit Wasser — eventuell in Gegenwart von Säuren — bei Temperaturen von 100 bis 200° C behandelt werden.

E. P. 3497 vom 20. Februar 1905. Fr. P. 351658 vom 13. Februar 1905. A. P. 807181 vom 12. September 1905, Oswald Loretan und De la Harpe (Durand Huguénin & Co.).

No. 171459. (F. 19727.) KL. 22 c. FARBWERKE VORM. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen der Galloxyaninreihe.

Vom 25. Januar 1905.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

Es wurde gefunden, daß die durch Einwirkung von Formaldehyd auf Galloxyanin-farbstoffe erhaltenen und in der Patentschrift 167805 beschriebenen Farbstoffe bei der Behandlung mit sauren, neutralen oder alkalischen Reduktionsmitteln in neue Farbstoffe übergehen, welche vor den als Ausgangsmaterial dienenden den Vorzug haben, daß sie löslicher sind, ein größeres Egalisierungsvermögen besitzen und in blauerer und lebhafterer Nuancen färben. Dieses Resultat ist überraschend, denn die anderen Leukogalloxyanine (vgl. z. B. die Patentschriften 104625, 105736, 108550 usw.) sind sämtlich grüner als die Galloxyanine, von welchen sie abgeleitet sind. Im vorliegenden Falle wirken demnach die Reduktionsmittel im umgekehrten Sinne als bei den gewöhnlichen Galloxyaninen. Alle Reduktionsmittel können mit mehr oder weniger Vorteil angewendet werden, wie z. B. Zinnchlorür, Zink, Aluminium, Hydrosulfite und ihre Aldehydverbindungen, Sulfide der Alkalimetalle, Schwefelwasserstoff, Titanchlorür, Glukose, schweflige Säure usw.

Da ein Überschuß an Reduktionsmitteln der Reaktion nicht hinderlich ist, so können keine bestimmten Vorschriften über das Quantum des anzuwendenden Reduktionsmittels angegeben werden.

Die so erhaltenen Farbstoffe stellen sich in Salzform als graue bzw. gelbliche Pulver dar, die sich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe und in konzentrierter Schwefelsäure mit mehr oder weniger blauer, rötlichgelber, dichroitischer Farbe lösen. Durch Zusatz von Alkalien oder Alkalisalzen zur wäßrigen Lösung der Farbstoffe wird die Farbbase in Form von grünlichgelben Flocken ausgefällt; nach Zusatz von Ätzalkalien zu dieser wäßrigen Lösung oxydiert sich dieselbe an der Luft. Bei Zusatz eines Oxydationsmittels, wie z. B. Braunstein, zur schwefelsauren Lösung der Farbstoffe schlägt die Farbe der Lösung in intensiv grün-

blau um. Diese Leukofarbstoffe färben Wolle in saurem Bade sowie die chromierten Fasern.

Die Darstellung dieser Leukoverbindungen kann selbstverständlich mit der Darstellung der Formaldehyd-Galloxyanin-farbstoffe vereinigt werden. Man kann z. B. Formaldehyd auf einen Galloxyanin-farbstoff in Gegenwart von Säuren einwirken lassen, um den Formaldehyd-Galloxyanin-farbstoff zu bilden, hierauf dem Reaktionsgemisch noch Wasser und Zinkpulver zusetzen, so daß man die neuen Leukoverbindungen in einer Reihe aufeinanderfolgender Operationen erhält.

Beispiel 1.

1 Teil eines der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Galloxyanine erhältlichen Farbstoffe wird in 30 Teilen Warmwasser wenigstens teilweise gelöst und hierauf — unter gutem Umrühren — allmählich und abwechselnd $\frac{1}{2}$ Teil Zinkpulver und $1\frac{1}{2}$ Teile Salzsäure von 21° Bé. zugesetzt; man steigert die Temperatur allmählich auf 100°, filtriert und fällt nachher den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Beispiel 2.

1 Teil eines der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Galloxyanine erhältlichen Farbstoffe wird in 20 Teilen lauem Wasser wenigstens teilweise aufgelöst und hierauf — unter gutem Rühren — $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Teile eines Hydrosulfits, das einem Natriumhydrosulfidgehalt von 25 pCt entspricht, zugesetzt. Sobald die Reduktion vollendet, d. h. wenn das Reaktionsgemisch ganz hellgelb geworden ist, wird ein Salzsäureüberschuß zugesetzt, bei 100° C erhitzt, filtriert und der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt.

Beispiel 3.

In einem Autoklaven mit doppeltem Boden wird 1 Teil eines der durch Einwirkung von Formaldehyd auf Gallocyanine erhältlichen Farbstoffe in 20 Teilen heißem Wasser wenigstens teilweise gelöst, zunächst $\frac{1}{2}$ Teil Ätznatron von 38° Bé. und hierauf eine konzentrierte Schwefelnatriumlösung, die 1 Teil kristallisiertem, reinem Natriumsulfid entspricht, zugesetzt. Das Gefäß wird alsdann geschlossen und die Masse — während einer Stunde — unter Luftabschluß bei 100° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt läßt man in einen unter einem Luftabzug stehenden Bottich, welcher 5 Teile Kochsalz, 2 Teile Wasser und 4 Teile Salzsäure enthält, einlaufen. Die Masse wird gut durchgemischt, abkühlen gelassen und filtriert. Das erhaltene Produkt wird in 20 Teilen kochendem Wasser aufgelöst, die erhaltene Lösung filtriert und hierauf der Farbstoff neuerdings mit Kochsalz ausgefällt.

Beispiel 4.

1 Teil eines der Farbstoffe, die durch Einwirkung von Formaldehyd auf Gallocyanine

und nachherige Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure während 6 Stunden bei 125° C erhalten werden, wird in 30 Teilen heißem Wasser aufgelöst; hierauf wird unter gutem Rühren allmählich und abwechselnd $\frac{1}{2}$ Teil Zinkpulver und 1 $\frac{1}{2}$ Teile Salzsäure von 21° Bé. zugesetzt. Man steigert dann die Temperatur auf 100° C, filtriert und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen, darin bestehend, daß die Einwirkungsprodukte des Formaldehyds auf Gallocyaninfarbstoffe bzw. die durch Behandlung derselben mit Wasser (eventuell in Gegenwart von Säuren bei Temperaturen von 100 bis 200° C) entstehenden Produkte mit sauren, neutralen oder basischen Reduktionsmitteln behandelt werden.

A. P. 807138 vom 12. September 1905. Oswald Loretan und De la Harpe (Durand, Huguenin & Co.).

Nr. 175627. (F. 20892.) KL. 22 c. FARBWERKE vorm. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe.

Vom 12. Februar 1905.

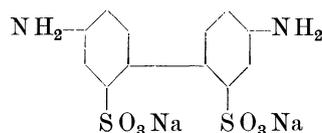
Ausgelegt den 10. Mai 1906. -- Erteilt den 27. August 1906.

Es wurde gefunden, daß die Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Sulfosäuren der aromatischen Amine Kondensationsprodukte zu liefern vermögen, die in blauerer bzw. grünerer Nuancen färben als diejenigen Farbstoffe, welche als Ausgangsmaterial verwendet wurden.

Die Reaktion tritt ein, wenn ein Gallocyaninfarbstoff in wäßriger Lösung oder Suspension mit einem Salze einer Mono- oder Polysulfosäure eines aromatischen Amins längere Zeit bei einer Temperatur von 50 bis 110° C umgerührt wird. Das Umrühren kann mechanisch oder durch einen Luftstrom bewirkt werden; Zusätze von Körpern, wie Borsäure oder Natriumacetat, können angewendet werden; die Reaktion vollzieht sich aber auch ohne Kondensationsmittel. Für 1 Molekül des Gallocyaninfarbstoffes soll wenigstens 1 Molekül der Aminosulfosäure vorhanden sein; ein Überschuß der letzteren ist für das Resultat eher günstig.

Als kondensierbare aminosulfosaure Salze können z. B. erwähnt werden: die Alkalisalze

der Ortho-, Meta- und Para-Aminobenzolmonosulfosäuren, der Parachloraminobenzolmetasulfosäure der Aminobenzoldisulfosäure 1 : 3 : 5, der Naphthionsäure, der α -Naphthylaminsulfosäure 1 : 5, der β -Naphthylaminsulfosäuren, der β -Naphthylamindisulfosäure 2 : 4 : 8, der 2 : 2'-Benzidindisulfosäure



Doch reagieren die Salze der in Orthostellung zur Amidogruppe mit sauren Resten substituierten Aminen bei dieser Kondensation weniger leicht; es verläuft z. B. die Reaktion mit Aminobenzolorthosulfonat schon schwerer und mit Aminobenzoldisulfonat 1 : 2 : 5, mit Orthonitroaminobenzolparasulfonat und Paranitroaminobenzolorthosulfonat noch schwieriger.

Von den als Ausgangsmaterialien verwendeten sodaunlöslichen Farbstoffen unterscheiden sich die nach dem neuen Verfahren dargestellten dadurch, daß sie in Soda leicht löslich sind und auf Chrombeize durchweg blauere bezw. grünere Nuancen erzeugen als die Ausgangsfarbstoffe. Ferner hat das neue Verfahren noch den Vorteil, daß solche Farbstoffe (wie z. B. jene aus Gallamid und Nitrosodiäthylanilin bezw. aus Gallussäuremethyl-ester und Nitrosodimethylanilin), die auf chromierter und ausgeätzter Baumwolle violette Färbungen erzeugen mit schwach angefärbten Ätzstellen, in Farbstoffe übergehen, die blauere bezw. grünere Färbungen liefern, deren Ätzstellen weiß bleiben.

Die nach dem neuen Verfahren aus Galloicyaninfarbstoffen gewonnenen Produkte sind von den entsprechenden Farbstoffen, die nach den Patenten 55942, 57453 und 57543 durch Überführung der Anilinverbindungen derselben Galloicyanine in Sulfosäuren erhalten werden, insofern verschieden, als letztere als Chrombeizen viel grünere Nuancen liefern und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner bis roter Färbung lösen, die durch Verdünnen mit Wasser fast verschwindet, während erstere sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Färbung lösen, die durch Zusatz von Wasser in Rotbraun übergeht. Außerdem weist das neue Verfahren gegenüber denjenigen dieser älteren Patente insofern einen technischen Fortschritt auf, als die Darstellung der neuen Farbstoffe in einer einzigen Kondensation vor sich geht.

Von dem Verfahren der Patentschrift 56992, bei welchem ebenfalls Oxazinfarbstoffe mit aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren kondensiert werden, unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß beim letzteren blau bis blauviolett färbende Farbstoffe durchweg in solche übergeführt werden, welche in blauerer bezw. grünerer reinen Nuancen färben, während beim Verfahren des Patentes 56992 blauviolett färbende Farbstoffe in solche Körper übergeführt werden, die grau färben mit den verschiedensten Nuancierungen von rotgrau bis rein gelbgrün.

Die chemische Ursache dieses Unterschiedes ist wenigstens in zwei Reaktionen zu sehen. Erstens gehen die Oxazinfarbstoffe aus Schäfferscher β -Naphtholsulfosäure und Nitrosodialkylanilinen schon durch Auflösen in Wasser, bei Wasserbadtemperatur und bei Anwesenheit von überschüssiger Soda und Wiederausfällen mit einer Säure unter Abspaltung von Dialkylaminen in grau färbende Substanzen über, und da in dem Verfahren der Patentschrift 56992 die Anwesenheit von etwas Natronlauge vorgeschrieben, so geht diese Zersetzung natürlich auch hier vor sich. Zweitens wird bei den

Kondensationen von aromatischen Aminen und deren Sulfosäuren mit den Oxazinen immer ein großer Teil des Ausgangsfarbstoffes in sein Leukoderivat übergeführt. Werden nun, wie im Patent 56992, die Ausgangsmaterialien nur geschmolzen und die Schmelze dann in Wasser gelöst, so oxydiert sich die gebildete Leukobase in der alkalischen Lösung von selbst an der Luft, und da beim Verfahren der Patentschrift 56992 der dabei regenerierte Ausgangsfarbstoff sowie das gebildete Kondensationsprodukt in Sodalösung löslich sind, so verunreinigt der erstere das wirkliche Kondensationsprodukt mit mehr oder weniger rotgrauen Farben.

Da bei dem vorliegenden Verfahren von vornherein bei Anwesenheit von viel Wasser und ohne Luftabschluß umgerührt wird (wie eingangs erwähnt, wird sogar das Umrühren mittelst eines Luftstromes bewirkt), so ist die Bildung von Leukoderivaten schon stark vermindert, und da ferner die hier verwendeten Ausgangsfarbstoffe in verdünnter Sodalösung nahezu unlöslich sind, so können die gebildeten löslichen Kondensationsprodukte von den sich spontan regenerierenden unlöslichen Farbstoffen durch Filtration getrennt werden.

Beispiel 1.

18,2 Teile des aus salzsaurem Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure hergestellten Galloicyaninfarbstoffes, 16,5 Teile sulfanilsaures Natron von 89,7 pCt und 80 Teile Wasser werden in einem Gefäß mit Rückflußkühler während 10 bis 20 Stunden bei Wasserbadtemperatur umgerührt. Dann wird mit 1500 Teilen Wasser verdünnt und Soda im Überschuß zugesetzt, einige Zeit bei 80° C gehalten, abfiltriert und aus dem warmen Filtrat durch Zusatz von 200 Teilen Kochsalz der Farbstoff ausgefällt. Der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er bildet ein metallglänzendes, dunkelbraunes Pulver, welches mit Wasser eine blau gefärbte Lösung gibt, die durch Zusatz von Salzsäure rotbraun wird. Auf chromierten Fasern erzeugt er eine grünlichblaue Färbung. Die Färbung seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot und geht beim Verdünnen mit Wasser in Braun über, während der als Ausgangsmaterial verwendete Galloicyaninfarbstoff sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Färbung löst, die auf Zusatz von Wasser in Fuchsinrot umschlägt. Wird in diesem Beispiel Kaliummetanilat oder 1 : 3 : 5-aminobenzoldisulfosaures Kalium verwendet, so werden Produkte erhalten, die blau färben und dasselbe Aussehen sowie fast dieselben Reaktionen zeigen, wie das bereits beschriebene

Ausgangs-Galloeyanin- farbstoff	Substituiertes Amin, mit welchem kondensiert wurde	Lösung in konzentrierter H ₂ SO ₄	Lösung in konzentrierter H ₂ SO ₄ mit H ₂ O verdünnt	Wäßrige Lösung	Wäßrige L ö s u n g + NaOH	Wäßrige L ö s u n g + HCl	Färbung auf Chrombeize
Farbstoff aus Gallamid und Nitrosdiäthylamin	Kaliummetanilat	violettrot	rot	blau	violett gefällt	rot	blau
desgl.	Kaliumanilindisulfat 1 · 3 · 5	violettrot	rotbraun	blau	violett gefällt	rotbraun	blau
desgl.	Kaliumnaphthylaminsulfonat 1 · 5	violettrot	rot	blau	violett gefällt	violettrot	blau
desgl.	Kaliumnaphthylaminsulfonat 2 · 8	violett	rotbraun	blau	violett gefällt	rotbraun	grünlichblau
desgl.	Natriumnaphthylaminsulfonat 2 · 7	violettblau	rot	blau	violett gefällt	rot	blau
desgl.	Natriumnaphthylaminsulfonat 2 · 4 · 8	violett	rot	blau	violett	rot	blau
desgl.	p-chloranilin-m-sulfosaures Natrium	violettrot	braun	blau	violett gefällt	braun	grünlichblau
Farbstoff aus Gallus- säuremethylether und Nitrosdimethylamin	Kaliummetanilat	violett	rotbraun	blau	violett	rotbraun	blau
desgl.	Kaliumanilindisulfonat 1 · 3 · 5	violett	stumpf- rotviolett	blau	hellviolett	dunkel- schmutzigrot	blau
desgl.	Natriumnaphthionat 1 · 4	bläulichviolett	rot	blau	violette Fällung	rot	blauviolett
desgl.	Kaliumnaphthylaminsulfonat 1 · 5	violett	rotbraun	blau	violett	rot	blau
desgl.	Natriumnaphthylaminsulfonat 2 · 8	violett	hellrot	blau	violett	gefällt	blau
desgl.	Natriumnaphthylaminsulfonat 2 · 4 · 8	violett	bläulichrot	blau	violett	rot	blau
desgl.	2 · 2'-benzidindisulfosaures Natrium	rotviolett	rot	blau	violett	gefällt	blau
desgl.	Natrium-p-chloranilin-m-sulfonat N H ₂ (1) Cl (4) S O ₃ Na (3)	violett	rot	blau	violett gefällt	trüberot	blau.

Produkt. Der Farbstoff aus 1:3:5-amino-benzoldisulfosäurem Kalium ist jedoch in Wasser viel leichter löslich.

Beispiel 2.

17,5 Teile des aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester hergestellten Gallocyaninfarbstoffes, 16,5 Teile sulfanilsäures Natron von 89,7 pCt und 130 Teile Wasser werden 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 bis 90° C miteinander umgerührt; nachher wird mittelst 1500 Teilen Wasser und 10 Teilen Soda bei Wasserbadtemperatur aufgelöst und der Farbstoff mit 250 Teilen Kochsalz gefällt. Dieser, ein dunkelbraunes Pulver mit Metallglanz, löst sich in Wasser mit blauer Farbe und wird aus der Lösung durch Salzsäure gefällt; chromierte Fasern färbt er rein blau. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett, deren Färbung bei Zusatz von Wasser in Braunrot übergeht, während die Lösung des als Ausgangsmaterial verwendeten Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung aufweist, die beim Verdünnen mit Wasser in Fuchsinrot umschlägt.

Beispiel 3.

Ein Gemenge von 15 Teilen des Einwirkungsproduktes von neutralem Natriumsulfit auf den Farbstoff aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Gallaminsäure, 15 Teile Natriumsulfanilat von 89,7 pCt und 75 Teile Wasser wird nach 8stündigem Umrühren mit einem Luftstrom bei Wasserbadtemperatur, wie in Beispiel 1 angegeben, verarbeitet.

Der gebildete Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, dessen wäßrige Lösung blau gefärbt ist; diese Färbung wird durch Natronlaugezusatz violett und durch Salzsäure trübe rötlichviolett. Auf chromierten Fasern wird eine grünlichblaue Färbung erzeugt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht, während das als Ausgangsmaterial verwendete Gallaminblau sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Färbung löst, die auf Zusatz von Wasser in Violett umschlägt.

Beispiel 4.

15 Teile des Einwirkungsproduktes von neutralem Natriumsulfit auf den aus salzsaurem

Nitrosodiäthylanilin und Gallaminsäure hergestellten Farbstoff, 15 Teile Natriumsulfanilat von 89,7 pCt und 55 Teile Wasser liefern nach 20 stündigem Umrühren mit einem Luftstrom bei Wasserbadtemperatur und Weiterverarbeitung wie nach Beispiel 1 ein violett-schwarzes Pulver, dessen wäßrige Lösung grünlichblau gefärbt ist; die Färbung dieser Lösung wird bei Zusatz von Natronlauge violett und bei Salzsäurezusatz rotviolett. Chromierte Fasern färbt der Farbstoff grünlichblau. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blauviolett und wird violett bei Zusatz von Wasser, während der als Ausgangsmaterial verwendete Farbstoff sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichbrauner Färbung löst, die auf Zusatz von Wasser in Fuchsinrot umschlägt.

Beispiel 5.

18,2 Teile des im Beispiel 1 als Ausgangsmaterial verwendeten Gallocyaninfarbstoffes, 30 Teile 2:2'-benzidindisulfosäures Natron und 110 Teile Wasser werden 10 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur umgerührt; nach dieser Zeit wird unter Zusatz von 10 Teilen Soda mit 2000 Teilen Wasser verdünnt und der Farbstoff aus der heiß abfiltrierten Lösung mit 250 Teilen Kochsalz gefällt; der abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Er ist ein dunkelbraunes, schwach metallglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst, die durch Natronlauge in Violett und durch Salzsäurezusatz in Rotbraun umschlägt. Chromierte Fasern färbt er blau. Seine Lösung in Schwefelsäure ist rötlichviolett, und geht deren Färbung beim Verdünnen mit Wasser in Rotbraun über.

In vorstehender Tabelle sind die hauptsächlichsten Eigenschaften von 15 weiteren Farbstoffen zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe, darin bestehend, daß Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine in wäßriger Lösung oder Suspension ohne Luftabschluß kondensiert werden.

No. 175628. (F. 20966.) KL. 22 c. FARBWERKE VORM. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe.

Zusatz zum Patente 175627 vom 12. Februar 1905.

Vom 1. Dezember 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Es ist beobachtet worden, daß bei den Kondensationen der Gallocyaninfarbstoffe mit Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine ein Teil des als Ausgangsmaterial verwendeten Farbstoffes zu dem entsprechenden Leukoderivat reduziert wird und als solches mit dem Salz der Sulfosäure des Amins nicht mehr kondensierbar ist. Der Gegenstand der vorliegenden Änderung ist, diese Leukoderivate entweder als solche abzuscheiden oder durch geeignete Oxydation für die erwähnten Kondensationen wieder verwendbar zu machen und dadurch bedeutend bessere Ausbeuten an Kondensationsprodukten zu gewinnen. Die Oxydation kann nach der Kondensation bewirkt und das Produkt dann nochmals der Kondensation unterworfen werden, oder sie kann durch geeignete Zusätze schon während der Kondensation vorgenommen werden; in manchen Fällen genügt schon ein andauerndes Umrühren des Reaktionsgemisches durch einen Luftstrom.

Beispiel 1.

17,5 Teile des Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester, 16 Teile Natriumsulfanilat (89prozentig) und 150 Teile Wasser werden bei 60° bis 75° C so lange umgerührt, bis eine Probe des Reaktionsproduktes sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst, was gewöhnlich nach drei bis fünf Stunden geschieht; bei einer Temperatur von 50° werden 300 Teile Wasser und 10 Teile 30prozentige Salzsäure zugegeben, man filtriert warm ab, wäscht mit etwas warmer sehr verdünnter (ungefähr 1prozentiger) Salzsäure und preßt. Das Filtrat enthält die Leukobase des verwendeten Farbstoffes, welche mittelst Kochsalz gefällt und durch Oxydation in den ursprünglichen Farbstoff wieder über-

geführt und danach zur weiteren Kondensation verwendet werden kann. Das Kondensationsprodukt wird in 700 bis 800 Teilen Wasser unter Zusatz von Soda aufgelöst und aus der Lösung mit Kochsalz gefällt.

Beispiel 2.

17 Teile des Farbstoffes aus Nitrosodimethylanilin und Gallamid werden mit 22 Teilen Natriumsulfanilat (89prozentig) und 80 Teilen Wasser drei Stunden lang am Wasserbade umgerührt; nach Abkühlen setzt man 3 Teile Kaliumpersulfat (oder die entsprechende Menge eines anderen Oxydationsmittels) und 3 1/2 Teile kristallisiertes Natriumacetat hinzu, erwärmt wieder eine Stunde am Wasserbade, kühlt wieder ab und setzt 3 Teile Persulfat und 3 1/2 Teile Natriumacetat hinzu. Es wird schließlich wieder eine Stunde bei Wasserbadtemperatur umgerührt. Das in 1000 bis 1500 Teilen Wasser unter Zusatz von 12 Teilen Soda aufgelöste Reaktionsprodukt wird event. von wenig unlöslicher Substanz abfiltriert und aus der Lösung mit Kochsalz gefällt.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine gemäß Patent 175627, darin bestehend, daß die bei dieser Kondensation entstehenden Leukobasen entweder als solche abgeschieden und nach Oxydation von neuem mit den genannten Sulfosäuren kondensiert werden oder die Bildung der ersteren durch Zusatz geeigneter Oxydationsmittel bei der Kondensation verhindert wird, zum Zweck, die Ausbeute an Farbstoffen zu erhöhen.

No. 178841. (F. 19806.) KL. 22 c. FARBWERKE vorm. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen.

Vom 12. Februar 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Es ist gefunden worden, daß die Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Carbon-säuren aromatischer Amine kondensiert werden können, und daß die so gebildeten neuen Farbstoffe blauere bzw. grünere Färbungen liefern als die als Ausgangsmaterial ge-brauchten Farbstoffe.

Die Kondensation geht vor sich, wenn ein Gallocyaninfarbstoff mit dem Salze der Carbon-säure eines aromatischen Amins, in wäßriger Lösung oder Suspension, bei Wasserbadtempera-tur oder höher, umgerührt wird. Es ist meistens zweckmäßig, die gebildete Säure durch ein Alkali oder durch ein Acetat nach und nach abzustumpfen.

Beispiel:

26 Teile des aus Gallamid und Nitrosodi-äthylanilin gebildeten Farbstoffes, 20 Teile Metamidobenzoesäure, 42 Teile 14 prozentige Natronlauge und 70 Teile Wasser werden bei Wasserbadtemperatur ungefähr 12 Stunden lang umgerührt. Innerhalb 2 Stunden werden nach

und nach 16 Teile 14 prozentige Natronlauge zugesetzt.

Nach Auflösen in Wasser unter Zusatz der notwendigen Menge Soda wird abfiltriert und der Farbstoff aus dem Filtrate ausgesalzen.

Das Reaktionsgemisch kann auch so ver-arbeitet werden, daß der Farbstoff durch ver-dünnte Salzsäure gefällt, abfiltriert, dann durch Lösen in wäßriger Sodalösung und Aussalzen gewonnen wird.

Es ist ein dunkles Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auflöst, welche Färbung durch Ver-dünnen mit Wasser in Rot umschlägt. Die wäßrige Lösung des Farbstoffes ist blau; sie wird durch Zusatz von Natronlauge violett und durch Salzsäurezusatz rot gefärbt. Die auf Chrombeize erzeugte Färbung ist blau.

In nachstehender Tabelle sind die haupt-sächlichsten Eigenschaften weiterer nach dem neuen Verfahren darstellbarer Farbstoffe ver-zeichnet.

	Lösung in konz. H ₂ SO ₄	Lösung in konz. H ₂ SO ₄ mit H ₂ O verdünnt	Wäßrige Lösung	Wäßrige Lösung		Färbung auf Chrombeize
				+ NaOH	+ HCl	
Farbstoff aus Gallussäure-methylester und Nitroso-dimethylanilin kondensiert m. metaamidobenzoesaurem Natrium	rotviolett	braun	blau	violett	rotbraun gefällt	blau
Derselbe Farbstoff kondensiert mit paraamidobenzoe-saurem Natrium	rot	hellrot-violett	blau	violett gefällt	rotbraun gefällt	blau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer bis grünlichblauer Farbstoffe durch Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Carbon-

säuren aromatischer Amine, dadurch gekenn-zeichnet, daß die Kondensation in wäßriger Lösung oder Suspension ausgeführt wird.

No. 182783. (F. 20912.) KL. 22 c. FARBWERKE VORM. L. DURAND, HUGUENIN & CO.
IN BASEL UND HÜNINGEN I. E.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen.

Zusatz zum Patente 178841 vom 12. Februar 1905.

Vom 17. November 1905.

Ausgelegt den 22. November 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Es ist beobachtet worden, daß bei den Kondensationen der Gallocyaninfarbstoffe mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine sowohl bei Anwesenheit von Wasser als von anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Eisessig, ein Teil des Gallocyaninfarbstoffes in sein Leukoderivat übergeht und als solches für die Kondensation wertlos wird. Das war um so weniger zu erwarten, als in der Patentschrift 166679 der Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning diese Kondensation — bei Anwendung von Eisessig als Medium — als eine glatte beschrieben wurde.

Das Verfahren kann aber leicht so ausgeführt werden, daß entweder das gebildete Leukoderivat als solches gewonnen wird oder durch Oxydation desselben eine bessere Ausbeute an den neuen Farbstoffen erreicht wird. Diese Oxydation kann nach erfolgter Kondensation geschehen und der zurückgebildete Farbstoff weiter kondensiert werden, oder sie kann durch Wasserstoff entziehende Mittel bewirkt werden, welche die Kondensation nicht hemmen und vom Anfang an mit den Ausgangsmaterialien gemischt werden; als solche können Pikrinsäure und Polynitrosulfosäuren der Benzol- und der Naphthalinreihe erwähnt werden.

Das Verfahren wird in den drei folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

28 Teile des aus Nitrosodiäthylanilin und Gallamid gebildeten Farbstoffes und 24 Teile Anthranilsäure werden mit 130 Teilen Wasser 4 Stunden lang bei 100 bis 110° C umgerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 30 prozentiger Salzsäure am Wasserbade extrahiert, heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen.

Aus dem Filtrat wird das Leukoderivat des angewandten Farbstoffes durch Kochsalz abgeschieden und durch Oxydation wieder kondensationsfähig gemacht.

Das ungelöst gebliebene Reaktionsprodukt wird mit 1500 Teilen Wasser und 12 Teilen Soda aufgelöst und mittelst Kochsalz abgeschieden.

Beispiel 2.

Die gleichen Ausgangsmaterialien wie im Beispiel 1 werden ebenfalls 4 Stunden lang bei 100 bis 110° C umgerührt; nun läßt man erkalten, setzt nach und nach 10 Teile Kaliumpersulfat (oder die äquivalente Menge eines anderen Oxydationsmittels) hinzu und dann auch portionenweise 12 Teile kristallisiertes Natriumacetat. Schließlich wird wieder 2 Stunden bei 100 bis 110° C umgerührt.

Der Farbstoff kann wie unter Beispiel 1 abgeschieden werden. Man gewinnt eine um 50 pCt höhere Ausbeute an demselben.

Beispiel 3.

28 Teile des Farbstoffes aus Gallamid und Nitrosodiäthylanilin, 24 Teile Anthranilsäure und 17 Teile Dinitronaphthalindisulfosäure (saurer Natronsalz des Gemenges 1:8:3:6 und 1:5:3:7) werden mit 130 Teilen Wasser 4 Stunden lang auf 100 bis 110° C erwärmt und umgerührt.

Der Farbstoff wird wie beim Beispiel 1 abgeschieden.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit den Carbonsäuren der aromatischen Amine gemäß Patent 178841, darin bestehend, daß die als Nebenprodukt bei dieser Darstellung entstehende Leukobase durch Oxydation wieder kondensationsfähig gemacht oder durch Zusatz von leicht reduzierbaren Substanzen deren Bildung überhaupt vermindert wird.

Beispiel 1.

7 Teile Prune pur (Kondensationsprodukt aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Gallussäuremethylester) werden mit 3 Teilen m-Amidobenzoesäure, 3 Teilen kristallisiertem Natriumacetat und 15 bis 20 Teilen Eisessig in einem mit Rührwerk versehenen Schmelzkessel im Ölbad bis zur Siedetemperatur des Eisessigs erhitzt und die Reaktion durch zeitweise Probenahme verfolgt. Die ursprünglich violette Schmelze geht über Blau nach Grünblau über, und die ursprünglich kornblumblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird schließlich rotviolett. Ist dieser Punkt nun erreicht, so wird abgestellt und das in kristallinischen grünen Blättchen abgeschiedene Kondensationsprodukt nach Verdünnen mit Wasser abfiltriert und zur Paste angertührt. Die Aufarbeitung der Schmelze kann auch so erfolgen, daß dieselbe in verdünnter Natronlauge gelöst wird und dann durch entsprechenden Säurezusatz der Farbstoff ausgeschieden und in Pastenform gebracht wird.

Beispiel 2.

7 Teile Coelestinblau (Kondensationsprodukt von Nitrosodiäthylanilin und Gallamid) werden mit 6 Teilen p-Amidobenzoesäure und 15 bis 20 Teilen Eisessig im Ölbad kondensiert. Man verfolgt die Reaktion durch zeitweise Probenahme, bis sich die Schmelze mit violetter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure auflöst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1.

Die vorstehende Tabelle gibt die Reaktionen der neu erzeugten Farbstoffen neben denjenigen der Ausgangsprodukte.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer beizenziehender Farbstoffe durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit o-, m- und p-Amidobenzoesäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken läßt und das bei der Reaktion entstandene neue Produkt isoliert.

No. 188820. (F. 21741.) KL. 22 c. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin.

Vom 9. Mai 1906.

Ausgelegt den 12. November 1906. — Erteilt den 15. Juli 1907.

In der Patentschrift 108550 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung der Leukokörper der Gallocyanine durch Reduktion der Gallocyaninfarbstoffe. Dieselben Verbindungen entstehen nach den Angaben der Patentschrift 164320 durch elektrolytische Reduktion.

In der zuerst genannten Patentschrift ist angegeben, daß alle gebräuchlichen Reduktionsmittel, sowohl saure wie alkalische, dasselbe Reduktionsprodukt, d. h. die Leukoderivate der Gallocyaninfarbstoffe, liefern.

Es wurde nun gefunden, daß man zu einem neuen Leukokörper von anderen Eigenschaften gelangen kann, wenn man speziell das Gallocyanin aus Gallussäure und Nitrosodimethylanilin mit alkalisch wirkenden Reduktionsmitteln zweckmäßig unter weiterem Zusatz von alkalisch wirkenden Substanzen, wie Soda, Natronlauge und dergl., wesentlich längere Zeit, als zur Bildung des Leukokörpers nötig ist, erwärmt. Je höhere Temperatur bei der Reduktion angewandt wird, um so schneller vollzieht sich die Reaktion. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man sehr scharf daran,

daß sich eine Probe des gebildeten Leukokörpers nach der Oxydation nicht mehr in Soda löst und in Salzsäure von 22° Bé. mit reinblauer Farbe löslich ist. Durch diese Reaktionen unterscheidet sich die neue Leukoverbindung scharf von der entsprechenden Leukoverbindung der Patentschrift 108550; bei deren Oxydation erhält man das unveränderte Ausgangsprodukt, das Gallocyanin, zurück, welches sich bekanntlich in Soda löst und in Salzsäure von 22° Bé. mit roter Farbe löslich ist. Die neue Leukoverbindung unterscheidet sich von dem Leukogallocyanin der Patentschrift 108550, ferner durch größere Löslichkeit und durch das Vermögen, sich im Druck erheblich leichter zum Chromlack des Farbstoffes zu entwickeln.

Beispiel:

33,6 kg Gallocyanin aus Gallussäure und Nitrosodimethylanilin werden in der 25fachen Menge Wasser suspendiert und zu dieser Mischung eine Lösung von 30 kg kristalli-

siertem Schwefelnatrium und 8 kg Natriumhydroxyd in 200 l Wasser zugegeben; unter möglichstem Luftabschluß erhitzt man die Mischung 1 1/2 Stunden auf 95°. Nachdem man sich überzeugt hat, daß eine Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Filtrieren, Neutralisieren des Filtrates mit Soda und Oxydation mit Luft in Soda unlöslich ist und der ausgeschiedene Farbstoff in Salzsäure von 22° Bé. mit rein blauer Farbe in Lösung geht, säuert man die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure an, filtriert von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und salzt die Leukoverbindung mit Kochsalz aus. Sie wird in der Regel als dunkle, harzige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten.

Das salzsaure Salz der Leukoverbindung stellt ein grünes Pulver dar, das sich sehr leicht in Wasser mit gelbgrüner Farbe

löst, die infolge eintretender Oxydation bald nach Blau umschlägt. In Alkohol ist es fast unlöslich. Auf Zusatz von Natriumacetat und Soda zur wässrigen Lösung fällt die Base aus. Sie oxydiert sich sehr schnell an der Luft. Die Leukoverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung aus Gallocyanin, darin bestehend, daß man Gallocyanin mit alkalischen Reduktionsmitteln mit oder ohne weiteren Zusatz von alkalisch wirkenden Mitteln so lange erhitzt, bis eine Probe des oxydierten Produkts in Soda unlöslich ist und sich in Salzsäure von 22° Bé. mit rein blauer Farbe löst.

No. 189078. (F. 20279.) KL. 22 c. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von Safraninonen der Fettreihe.

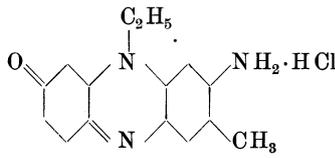
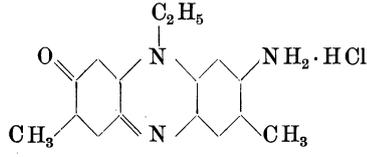
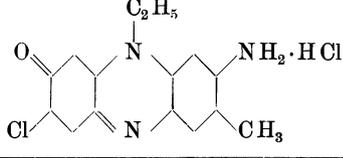
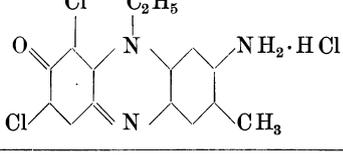
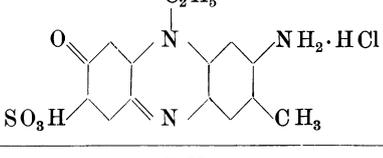
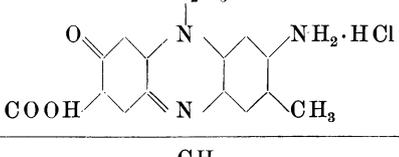
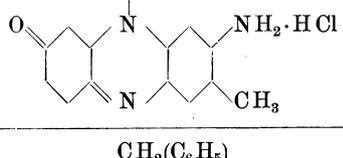
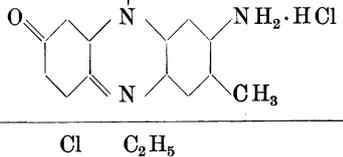
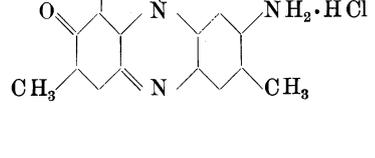
Vom 3. Juni 1905.

Ausgelegt den 21. Mai 1906. — Erteilt den 22. Juli 1907.

Bekanntlich stellt man Safranine der aromatischen Reihe durch Oxydation von Indaminen mit einem in p-Stellung unbesetzten Amin als Schlußmolekül her. Versucht man auf dem analogen Wege Safraninone herzustellen, indem man statt der Indamine die Indophenole zusammen mit einem Amin als Schlußmolekül oxydiert, so gelingt dies nicht. Für die Safraninone der aromatischen Reihe ist daher bisher nur der Weg der Spaltung der Safranine gangbar gewesen. Was nunmehr die Safraninone der Fettreihe betrifft, so sind dieselben bis auf einen Repräsentanten überhaupt unbekannt, und dieses eine ist von Jaubert, Berichte XXXI, 1186, auf technisch unzugänglichem Wege aus Nitrosoanilin + Monoäthyl-m-aminophenol hergestellt worden. Den umgekehrten Weg einzuschlagen, nämlich Nitrosophenol mit Monoäthyl-m-phenylendiamin zu kondensieren, hat Jaubert entweder nicht versucht, weil dieser Weg sich beim entsprechenden Safranin (Oxydation von p-Phenylendiamin mit Monomethyl-m-phenylendiamin, Berichte XXXI, 1179) als nicht gangbar erwiesen hatte, oder aber Jaubert hat es vergeblich versucht. Auch hätte sonst für Jaubert kein Grund vorgelegen, bei dem obigen Äthosafraninon von dem so schwer zugänglichen Nitrosoanilin auszugehen, während doch bei dem entsprechenden Äthosafranin der

umgekehrte Weg, nämlich vom Nitrosophenol ausgehend (Berichte XXXI, 1183), sich als gut gangbar erwiesen hatte.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Safraninone der Fettreihe im Gegensatz zu denen der aromatischen Reihe leicht erhalten werden können, wenn man vom Nitrosophenol und dessen Substitutionsprodukten einerseits und von in p-Stellung zur Methylgruppe mono- oder auch dialkylierten m-Toluyldiaminen andererseits bzw. auch von den entsprechenden, durch Oxydation von p-Aminophenolen bzw. dessen Substitutionsprodukten, wie p-Amino-o-kresol, o-Chlor-, o-o-Dichlor-, m-Chlor-p-aminophenol, p-Aminophenol-o-sulfosäure, Aminosalicylsäure usw., mit diesen Aminen erhältlichen Indophenolen ausgeht. Im Gegensatz zu den bekannten, am Azinstickstoff nicht alkylierten, aber ebenfalls vom p-Nitrosophenol bzw. p-Aminophenol sich ableitenden Oxyazinen, welche sich leicht in Alkalien lösen, haben sich diese Safraninone der Fettreihe als in Alkali unlöslich erwiesen, so daß in diesen Körpern der Sauerstoff in chinoider Bindung und nicht in der Hydroxylofform sich befindet. Diese so hergestellten Safraninone der Fettreihe haben sich als äußerst wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung roter Schwefelfarben erwiesen.

Bei- spiel	N a m e	F o r m e l	Verhalten gegen konz. H ₂ SO ₄	Verhalten gegen konz. HCl	Färbung auf tannierter Baumwolle
I.	Äthotolusafranon		violett mit bläulichem Schimmer (Dichrois- mus); beim Verdünnen gelbrot	rotviolett; verdünnt gelbrot	scharlachrot
II.	Methyläthotolu- safranon		violettrot mit grünlichem Schimmer; ebenso	rotviolett; verdünnt gelbrot	scharlachrot
III.	Chloräthotolu- safranon		violettrot mit dunkel- grünem Schimmer; beim Verdünnen rötlich	rotviolett; verdünnt gelbrot	bläulichrot
IV.	Dichloräthotolu- safranon		schmutzig- violett mit gelblich- grünem Schein	bläulich- violett	noch bläulicher wie Chlor- äthotolu- safranon
V.	Äthotolusafranon- sulfosäure		rot mit gelblich- grünem Schein	bläulich- violett	scharlachrot
VI.	Äthotolusafranon- carbonsäure		violett mit bläulichem Schein; verdünnt rot	rotviolett	scharlachrot
VII.	Methotolu- safranon		violettrot mit blauem Schein; verdünnt gelbrot	rotviolett	scharlachrot
VIII.	Benzylotolu- safranon		violettrot mit blauem Schein; verdünnt gelbrot	rotviolett	scharlachrot
IX.	Chlormethyl- äthotolusafranon		violettrot mit grünem Schein	bläulich- violett	bläulichrot

Beispiel 1.

72 Teile Nitrosophenolnatrium, enthaltend etwa 31 Teile Nitrosophenol 100 prozentig, werden in etwa 1000 Teilen Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure eben kongosauer gemacht. Diese Flüssigkeit gibt man unter Umrühren in etwa 1500 Teile einer mit etwa 143 Teilen Soda zum Teil abgestumpften Lösung von 37,5 Teilen Monoäthyl-*m*-toluylendiaminbase + etwa 110 Teilen HCl (Reduktionslauge z. B. nach elektrolytischer Entzinnung) und rührt etwa 1 Stunde; hierbei scheidet sich das Indophenol zum Teil aus. Die Flüssigkeit wird — ohne daß eine Isolierung des Indophenols nötig wäre — sodann mit etwa 100 Teilen Soda versetzt und erhitzt, dann fügt man noch etwa 200 Teile Braunsteinschlamm (40 pCt Mn O₂) hinzu und kocht, bis der Auslauf sich als Azinauslauf charakterisiert, d. h. der blaue Rand verschwindet und einer roten Färbung Platz macht. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Soda-lösung und sodann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Aus der letzteren Lösung kristallisiert beim Erkalten das salzsaure Äthosafraninon. Will man von *p*-Aminophenol ausgehen, so stellt man das Indophenol in der üblichen Weise durch Oxydation her.

In derselben Weise verhält sich unter Abspaltung einer Alkylgruppe auch das entsprechende dialkylierte Produkt.

In der gleichen Weise können nun auch Homologe oder Substitutionsprodukte hergestellt werden, indem man von substituierten Nitrosophenolen (Nitrosokresol, Nitrosoxylenol, *p*-Aminophenolsulfosäure, *p*-Aminosalicylsäure usw.) einerseits und Homologen des Äthyl-*m*-toluylendiamins andererseits ausgeht, wie folgende Beispiele zeigen:

Beispiel 2.

Wendet man anstatt des Nitrosophenols (123 g) Nitrosokresol (137 g) an, so erhält man in analoger Weise das dem vorigen sehr ähnliche Methyläthotolusafranon.

Beispiel 3.

45 g salzsaures Monochloraminophenol werden in 4 l Wasser und 100 g konzentrierter Natronlauge von 40° Bé. gelöst. Dazu kommen etwa 2 kg Eis, so daß sich die Temperatur während der ganzen Operation auf 0 bis 5° erhält, und die mit 50 g konzentrierter Salzsäure versetzte Reduktionslauge von 45 g Nitroäthyl-*p*-toluidin. In das 0 bis 5° kalte Gemisch fließen bei dieser Temperatur im dünnen Strahle 590 ccm Chlorlauge (Na-

Hypochloritlösung oder Chlorkalklösung) mit 60 g wirksamen Chlors im Liter (entsprechend 35,4 g Cl). Nach beendigter Reaktion wird noch etwa 20 Minuten nachgerührt, abgesaugt, der Rückstand in 2 l Wasser, verteilt mit 40 g Soda + 5 g Eisenchlorid, durch Luft und Dampf verkocht, bis der blaue Auslauftrand verschwunden und einem roten Platz gemacht hat. Man kann auch, ohne das entstandene Indophenol abzusaugen, direkt das Oxydationsgemisch mit Salzsäure neutralisieren und dann mit Soda und Eisenchlorid wie vorher verkochen. Ab-saugen, aus Salzsäure umlösen bezw. aus-salzen. Man erhält so das Chloräthotolu-safranon.

Beispiel 4.

Verwendet man in Beispiel 3 statt 45 g salzsaures Monochloraminophenol 54 g salzsaures Dichloraminophenol, so erhält man das dem vorigen ähnliche, aber schwer lösliche Dichloräthotolusafranon.

Beispiel 5.

Wendet man im Beispiel 3 anstatt des Chloraminophenols 48 g 4-Amino-1-phenol-2-sulfosäure an, so erhält man die salzsaure Äthotolusafranonsulfosäure.

Beispiel 6.

Wendet man im Beispiel 3 ebenso 39 g *p*-Aminosalicylsäure an, so erhält man die salzsaure Äthotolusafranoncarbonsäure.

Beispiel 7.

Verwendet man im Beispiel 1 statt 180 g Nitroäthyl-*p*-toluidin 166 g Nitromethyl-*p*-toluidin, so erhält man das salzsaure Methotolusafranon.

Beispiel 8.

Geht man schließlich im Beispiel 1 anstatt von 180 g Nitroäthyl-*p*-toluidin von 242 g *m*-Nitro-*p*-benzyltoluidin (durch Benzylisierung von *m*-Nitro-*p*-toluidin zu erhalten) aus, so gelangt man zum salzsauren Benzyltolu-safranon.

Beispiel 9.

Wendet man nach Beispiel 3 statt 45 g Monochloraminophenol 50 g *o*-Chlor-*p*-amino-*o*-kresol an, so erhält man das analoge Chlor-methyläthotolusafranon.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Safraninonen der Fettreihe, darin bestehend, daß man entweder Nitrosophenole mit in p-Stellung zur Methylgruppe alkylierten m-Toluyldiaminen kondensiert und die so gebildeten Indophenole oxydiert oder daß man die letzteren aus den

p-Aminophenolen und den genannten Aminen durch Oxydation bildet und dann weiter oxydiert.

Hinsichtlich der Verwendung der Safraninone zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen vergl. D. R. P. 181125.

No. 157861. (A. 10672.) Kl. 22 c.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

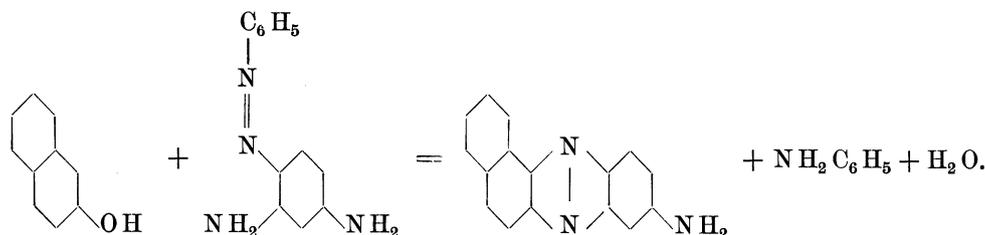
Verfahren zur Darstellung von Naphthazinderivaten.

Vom 31. Januar 1904.

Ausgelegt den 26. September 1904. — Erteilt den 12. Dezember 1904.

Es wurde gefunden, daß Naphthazine entstehen, wenn man o-Amidoazoverbindungen mit β -Naphthol behandelt. Die Reaktion ver-

läuft z. B. bei Verwendung von Chrysoidin unter Abspaltung von Anilin und Wasser nach folgender Gleichung:



Beispiel 1.

In 15 Teile geschmolzenes β -Naphthol trägt man 10 Teile Chrysoidinbase (aus Diazobenzol und m-Phenylendiamin) ein, die sich mit rotbrauner Farbe auflöst. Bei etwa 205° beginnt die Entwicklung von Wasserdampf und bei 210 bis 215° destilliert ein Gemenge von Anilin und Wasser ab. Sobald ruhiges Schmelzen eingetreten ist, läßt man erkalten, kocht die zerkleinerte Reaktionsmasse mit Alkohol aus, wobei das gebildete Amidonaphthazin als gelbes Kristallpulver zurückbleibt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Benzol mit gelber Farbe löslich. Eisessig nimmt die Base mit rotvioletter Farbe auf; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und rot. Neutralisiert man dieselbe mit Ammoniak, so scheidet sich die Base in gelben Flocken aus, welche schwer in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser erst grün und dann rot, wobei sich das schwerlösliche, rot gefärbte Sulfat ausscheidet. Das Produkt erzeugt auf vorgebeizter Baumwolle orangefarbene Töne. Der so hergestellte

Körper ist identisch mit dem von Nietzki durch Einwirkung von Chinondichloridiimid auf β -Naphthylamin dargestellten Produkt (Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 1599).

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel das Benzol-azo-m-phenylendiamin durch das entsprechende m-Toluyldiaminderivat, so erhält man ein Produkt von analogen Eigenschaften. Die Lösungsfarbe der Base in verdünnter Essigsäure ist nur etwas gelbstichiger.

Beispiel 2.

Verschmilzt man 10 Teile o-Amidoazotoluol mit 15 Teilen β -Naphthol, so beginnt die Entwicklung von p-Toluidin und Wasserdampf bei 220° und ist gegen 250° beendet. Die gelbbraune Schmelze wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Pikrinsäure das Tolunaphthazinpikrat als gelbbraunes sandiges Kristallpulver ausgefällt. Dasselbe liefert beim Zersetzen mit Alkali Tolunaphthazin, das durch Kristallisation aus Benzol, Ligroin gereinigt wird. Es schmilzt dann bei 169° und ist

identisch mit der von Witt (Ber. d. D. chem. Ges. XX, S. 578) und O. Fischer (Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 2777) auf andere Weise dargestellten Substanz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Naphthazinderivaten, darin bestehend, daß man o-Amidoazoverbindungen mit β -Naphthol verschmilzt.

No. 165226. (F. 19490.) KL. 12q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α - β -Dinaphthazins.

Vom 10. November 1904.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Nach A. Wohl und W. Aue (Ber. 34, 2443) entsteht beim Erhitzen von β -Naphthylamin mit Nitrobenzol und Alkali keine Spur Naphthazin, sondern nur α - β -Naphthophenazin. Auffallenderweise wird dagegen asymmetrisches α - β -Dinaphthazin in glatter Reaktion gebildet, wenn man schmelzende Alkalien mit oder ohne Beihilfe von Oxydationsmitteln auf β -Naphthylamin einwirken läßt. Das Verfahren ist einfacher und billiger als das im Patent 78748 beschriebene, das darin besteht, β -Naphthylamin in wässriger Suspension mit einer Chlorkalklösung zu behandeln. Zudem liefert es ein reineres Produkt, da bei Anwendung von Chlorkalk die Bildung von chlorhaltigen Derivaten kaum zu vermeiden ist (vergl. W. Meigen und W. Normann, Ber. 33, 2711).

nächst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgekocht. Das asymmetrische α - β -Dinaphthazin bleibt in gelben Nadeln vom Fp. 279^o zurück. Es ist deshalb besonders wertvoll, weil es beim Nitrieren und nachfolgenden Reduzieren Aminoverbindungen liefert, deren Diazoderivate zur Darstellung von Azofarbstoffen geeignet sind. Schon die Kombination mit R-Salz hat die Eigenschaft, ungebeizte Baumwolle leicht zu färben. Andererseits läßt sich das Dinaphthazin durch Sulfurieren und Verschmelzen mit Alkalien in ein gut charakterisiertes Oxynaphthazin überführen, das ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Farbstoffen großen technischen Wert besitzt.

Dasselbe asymmetrische α - β -Dinaphthazin entsteht auch bei der Kalischmelze des bekannten β - β -Azonaphthalins (vergl. Meisenheimer und Witte, Ber. 36, 4154).

Beispiel:

In 500 kg geschmolzenes Ätzkali werden 100 kg β -Naphthylamin eingetragen und die Schmelze 1 bis 2 Stunden auf 190 bis 200^o erhitzt. Nach beendeter Operation wird aus der abgekühlten Schmelze das Ätzkali durch Wasser ausgelaugt und der Rückstand zu-

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α - β -Dinaphthazins, darin bestehend, daß man β -Naphthylamin mit Alkalien verschmilzt.

No. 166363. (F. 19782.) KL. 12q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphthazinen.

Vom 8. Februar 1905.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es hat sich gezeigt, daß die Dinaphthazine sich in konzentriert schwefelsaurer Lösung in Dinitroverbindungen überführen lassen, die, reduziert, technisch wertvolle Aminoderivate liefern. Diese sind schon insofern vollständig verschieden von den bisher bekannten Amino-

azinen, welche die Aminogruppe in 4-Stellung enthalten, als sie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht in die entsprechenden Oxyverbindungen umgewandelt werden. Durch Diazotieren und Kombinieren mit den üblichen Azofarbstoffkomponenten geben die neuen

Derivate Baumwollazofarbstoffe, welche durch ihre vorzügliche Waschechtheit ausgezeichnet sind.

Bekannt war bisher nur das Verhalten von einigen Phenazinderivaten gegen besonders energische Nitrierungsmittel. So soll nach Claus (Berichte VIII [1874], S. 39) aus Phenazin selbst durch 8 stündiges Kochen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure ein Mononitroderivat erhalten werden; andererseits wird nach Claus und Jaeck (Patentschrift 78748 der Kl. 12) das asymmetrische Dinaphthazin durch Kochen mit rauchender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5 in ein Dinitroderivat verwandelt. Im letzteren Fall ist jedoch das Reaktionsprodukt nicht einheitlich, so daß das Verfahren technisch nicht in Betracht kommen kann.

Beispiel:

27,6 kg asymmetrisches ($\alpha \cdot \beta$ -) Dinaphthazin werden in der zehnfachen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und in die auf etwa 0 bis 5° gekühlte Lösung 50,4 kg Nitriersäure, enthaltend 25 pCt HNO_3 , langsam einlaufen gelassen. Man läßt dann die Mischung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt auf Eiswasser. Es scheidet sich ein gelber, in Wasser unlöslicher und in allen indifferenten Lösungsmitteln schwer löslicher Niederschlag ab, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Das so erhaltene Dinitrodinaphthazin kristallisiert aus heißem Nitrobenzol in kleinen gelben Nadeln, die über 300° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit karmoisinroter Farbe.

Zur Überführung in das Diaminodinaphthazin können alle gebräuchlichen Reduktionsmittel verwendet werden.

36,6 kg Dinitrodinaphthazin werden z. B. in Pastenform mit einer Lösung von 200 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in der dreifachen Menge Wasser so lange auf etwa 90 bis 100° unter stetem Rühren erhitzt, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Das abgeschiedene rote Diaminodinaphthazin wird abfiltriert und durch Lösen in heißer Salzsäure und Wiederausfällen mit Alkalien gereinigt. Es bildet ein rotes, über 300° schmelzendes Pulver, das in Wasser unlöslich und in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Die Lösung in Äther ist gelb mit grüner Fluoreszenz, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure rotstichig braun. Besonders charakteristisch ist das schwefelsaure Salz, das aus der heißen Lösung in verdünnter Schwefelsäure sich in schwach gelb gefärbten Kristallen beinahe vollständig abscheidet. Durch Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine klare Lösung, indem das in Wasser leicht lösliche Tetrazoniumsalz gebildet wird.

In derselben Weise wird sowohl das Dinitro- wie das Diaminoderivat des symmetrischen ($\beta \cdot \beta$ -) Dinaphthazins erhalten. Die Körper entsprechen in ihren Eigenschaften vollständig den oben beschriebenen isomeren Verbindungen. Die daraus dargestellten Azofarbstoffe zeichnen sich indessen durch eine etwas gelbere Nuance aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphthazinen, darin bestehend, daß man Dinaphthazine in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit 2 Mol. Salpetersäure nitriert und die so erhältlichen Dinitroverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt.

No. 168115. (K. 27534.) KL. 12q. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin.

Zusatz zum Patente 158077 vom 4. Dezember 1902.)*

Vom 12. Juni 1904.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Durch das Hauptpatent 158077 der Kl. 22c ist ein Verfahren zur Darstellung eines Trioxyphenylrosindulins geschützt, welches darin

besteht, daß man 1·4-Naphthylendiamin mit p-Aminophenol und Salzsäure in Gegenwart eines Oxydationsmittels z. B. einer aroma-

*) Frühere Zusatzpatente: 158100, 158101, 160789, 160815, 163239, Kl. 22c.

tischen Nitroverbindung, verschmilzt. In den Zusatzpatenten 158101 und 160789 der Kl. 22c sind alsdann einige Abänderungen jenes Verfahrens erläutert. Durch weitere Untersuchungen wurde nunmehr festgestellt, daß die Entstehung des Trioxyphenyrosindulins die Bildung eines p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamins vorangeht. Um dieses Produkt in vorteilhafter Weise zu isolieren, arbeitet man zweckmäßig in folgender Weise:

Beispiel:

23,1 kg salzsaures Naphthylendiamin, 21,8 kg p-Aminophenol und 10 l Wasser werden allmählich unter Umrühren auf 140° so lange erhitzt, bis eine Probe der Schmelze in Natronlauge klar löslich ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, zerkleinert man die Schmelze, kocht sie mit Wasser aus und löst sie hierauf in etwa 300 l 50 prozentiger Natronlauge, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man 23,1 kg salzsaures Naphthylendiamin und 21,8 kg p-Aminophenol mit 80 kg Anilin vermischt und 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die dünnflüssig gewordene Schmelze wird hierauf mit der dem Anilin äquivalenten Menge Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und filtriert. In dem einen oder anderen Falle fällt das p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin in Form blauer Kristallnadeln aus, die behufs Reinigung nach dem Auswaschen mit Wasser in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder ausgefällt werden. Man erhält das Produkt alsdann in Form blauer, glänzender Kristallnadeln, die in verdünnter Natronlauge leicht mit blauer Farbe löslich sind. In Wasser, ebenso auch in Äther und Benzol, ist die Verbindung unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe auf, als Farbstoff kommt sie nicht in Betracht.

Wird das p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin mit p-Aminophenol unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Nitrosophenol, erhitzt, so geht es in das Trioxyphenyrosindulin über, wie es unmittelbar nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhalten werden kann. Das vorliegende Verfahren ermöglicht daher die Darstellung des Polyoxyrosindulins in zwei getrennten Operationen. Mit den bekannten Verfahren zur Darstellung sekun-

därer Basen des α -Naphthylamins, wie solche durch Kondensation von α -Naphthylamin mit salzsaurem Anilin, Phenetidin oder Anisidin (vergl. z. B. Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 599, Abs. 7 und die Patentschrift 80699 der Kl. 22) gewonnen werden können, besitzt das vorliegende Verfahren ebensowenig irgendwelche Berührungspunkte wie mit dem bekannten Verfahren zur Kondensation von Dimethyl-p-phenylendiamin mit p-Aminophenol (vergl. Journal für pr. Chemie N. F., Bd. 69 [1904], S. 226), weil die in diesen Fällen angewendeten Materialien lediglich eine substituierbare Aminogruppe enthalten. Aber auch aus den in der Literatur bekannten Phenylierungen von Diaminen mit zwei unsubstituierten Aminogruppen war der Verlauf des vorliegenden Verfahrens nicht vorherzusehen. Aus der Veröffentlichung Ber. 22 [1889], S. 1080 ist zu ersehen, daß bei der Phenylierung eines Diamins mit zwei freien Aminogruppen nur eine Ausbeute von etwa 40 pCt des in beiden Aminogruppen substituierten Amins erhalten worden ist. Aus der Arbeit von F. Gaebß und E. Elsässer, Ber. 26 [1893], S. 976 geht hervor, daß bei der Einwirkung von Phenolen auf Diamine nicht immer beide Aminogruppen substituiert werden. Nach der Patentschrift 116337 der Klasse 22d entsteht bei der Einwirkung von 2 Molekülen p-Aminophenol auf 1 Molekül p-Phenylendiamin trotz Erhitzens der Reaktionsmasse auf 160 bis 180° nur ein monaryliertes Produkt.

Auf Grund dieser Angaben war nicht zu erwarten, daß nach vorliegendem Verfahren aus dem Naphthylendiamin beim Erhitzen auf 140 bis 150° mit Aminophenol ohne weiteres das in beiden Aminogruppen substituierte Naphthylendiamin entstehen würde.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphthylendiamin, darin bestehend, daß man unter Abänderung des Verfahrens nach Patent 158077 der Kl. 22c und seiner Zusätze 158101 und 160789 der Kl. 22c das Erhitzen des 1·4-Naphthylendiamins mit dem p-Aminophenol hier nur so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Schmelze sich in verdünnter Natronlauge mit blauer Farbe löst.

No. 163239. (K. 27201.) KL. 22 c. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylrosindulinen.

Zusatz zum Patente 158077 vom 4. Dezember 1902.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 13. April 1905 — Erteilt den 24. Juli 1905.

Ersetzt man in dem Verfahren der Patentschrift 158077 das dort verwendete p-Amidophenol durch das p-Amido-o-kresol ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}, \text{NH}_2, 1, 2, 5)$), so erhält man nur ein sehr wenig brauchbares Produkt. Wird aber die Kondensation unter Anwendung des Amidokresolderivates gemäß den Verfahren der Zusatzpatente 158101, 160789 und 160815 durch Kochen am Rückflußkühler entweder unter Anwendung von Wasser als Verdünnungs- oder unter Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt, so erhält man Kondensationsprodukte, die in ihren Eigenschaften mit dem Produkte des Hauptpatentes übereinstimmen, von diesem sich aber dadurch unterscheiden, daß die aus ihnen dargestellten Schwefelfarbstoffe reinere und etwas mehr nach gelbbrot nuancierte Farbstoffe geben.

Beispiel 1.

25 kg Benzolazo- α -naphthylamin, 25 kg p-Amido-o-kresol, 70 kg Alkohol und 12 kg Salzsäure werden 4 bis 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das entstandene Oxy-methylrosindulin nach dem Erkalten abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Beispiel 2.

25 kg Benzolazo- α -naphthylamin, 25 kg p-Amido-o-kresol, 100 l Wasser und 12 kg

Salzsäure werden 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Trioxyphenylrosindulin direkt mit etwas verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure ausgefällt, filtriert, gepreßt und getrocknet.

Beispiel 3.

Ersetzt man in dem Beispiel 1 das Benzolazo- α -naphthylamin durch äquivalente Mengen Benzolazo-phenyl- α -naphthylamin und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erhält man das entsprechende arylierte Rosindulinderivat. Es färbt Baumwolle in blauroter Nuance an und unterscheidet sich dadurch von dem Homologen, welches Baumwolle in gelbstichigerer Nuance anfärbt.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patentschrift 158077, darin bestehend, daß man bei den Ausführungsformen der Zusatzpatente 158101, 160789 und 160815 das dort verwendete p-Amidophenol durch das p-Amido-o-kresol ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}, \text{NH}_2, 1, 2, 5)$) ersetzt.

No. 160815. (K. 27185.) KL. 22 c. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Oxyphenylrosindulinen.

*Zusatz zum Patente 158077 vom 4. Dezember 1902. *)*

Vom 15. April 1904.

Ausgelegt den 16. Januar 1905. — Erteilt den 27. April 1905.

Im weiteren Verfolge der Erfindung, welche der Patentschrift 158077 zugrunde liegt, haben wir beobachtet, daß das dort beschriebene Verfahren sich auch auf Benzolazomonoaryl- α -naphthylamine anwenden läßt. Verschmilzt

man diese mit Amidophenol, so entstehen gleichfalls Oxyphenylrosinduline, die aber wahrscheinlich eine Hydroxylgruppe weniger enthalten als die aus den unsubstituierten Naphthylaminderivaten gewonnenen. Die Ein-

*) Frühere Zusatzpatente: 158100, 158101 und 160789.

wirkung des Amidophenols kann sowohl durch Verschmelzen als auch durch Kochen am Rückflußkühler vorgenommen werden, im letzteren Falle unter Anwendung von Wasser oder Alkohol als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel. Es werden dabei reinere und blauer färbende Produkte gewonnen als bei Anwendung der nicht arylierten α -Naphthylamin-derivate.

Beispiel 1.

34 kg Benzolazophenyl- α -naphthylamin, 22 kg p-Amidophenol, 12 kg Salzsäure und 100 kg Alkohol werden etwa 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das gebildete Rosindulin nach dem Erkalten abfiltriert. Es ist schwer in Alkohol, ziemlich leicht in verdünnten Alkalien mit violetter Farbe löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird das Produkt durch verdünnte Salzsäure als feiner Niederschlag ausgefällt.

Beispiel 2.

34 kg Benzolazophenyl- α -naphthylamin und 40 kg p-Amidophenol werden in einem

emaillierten Kessel, mit Destillationsrohr versehen, etwa 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Die fertige Schmelze wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, alsdann in Natronlauge gelöst und aus der Lösung das Oxyphenylrosindulin durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Beispiel 3.

34 kg Benzolazophenyl- α -naphthylamin, 22 kg p-Amidophenol, 12 kg Salzsäure werden mit etwa 150 l Wasser angerührt und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung der Schmelze erfolgt nach der in Beispiel 1 und 2 angegebenen Weise.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 158077 und die Zusätze — 158101 und 160789 — geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das Benzolazo- α -naphthylamin durch Benzolazomonoaryl- α -naphthylamin bzw. durch Monoaryl-1, 4-diamidonaphthalin ersetzt.

No. 160789. (K. 27153.) KL. 22c. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Trioxyphenylrosindulins.

*Zusatz zum Patente 158077 vom 4. Dezember 1902.)**

Vom 12. April 1904.

Ausgelegt den 27. Dezember 1904. — Erteilt den 17. April 1905.

In der Patentschrift 158077 ist ein Verfahren zur Darstellung eines mehrfach hydroxylierten Phenylrosindulins beschrieben, gekennzeichnet durch das Verschmelzen von Substanzen, die 1·4-Naphthylendiamin zu liefern vermögen, mit p-Amidophenol und Salzsäure event. unter Zusatz von aromatischen Nitroverbindungen als oxydierender Mittel.

In dem ersten Zusatz zu diesem Patente — 158100 — ist eine Ausführungsform dieses Verfahrens beschrieben, bei welcher ein Teil des p-Amidophenols durch m- oder p-Nitranilin ersetzt wird.

In dem zweiten Zusatz — 158101 — ist gezeigt worden, daß man das Verfahren zur Darstellung der mehrfach hydroxylierten Phenylrosinduline auch in der Weise ausführen kann, daß man die als Ausgangs-

material gewählten Substanzen nicht durch Verschmelzen, sondern durch Kochen in wässriger Lösung bzw. Suspension in das gesuchte Produkt überführt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß man das Rosindulinderivat in ausgezeichneter Reinheit dadurch erhalten kann, daß man die als Ausgangsmaterial verwendeten Produkte in alkoholischer Lösung unter Rückfluß bis zur Beendigung der Reaktion kocht.

Beispiel:

28,5 kg salzsaures Benzolazo- α -Naphthylamin, 22,0 kg p-Amidophenol 100 proz. und 70,0 kg Alkohol werden drei bis vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das gebildete Rosindulin scheidet sich währenddessen in

*) Frühere Zusatzpatente: 158100, 158101.

schönen Kristallen ab, welche nach dem Erkalten abfiltriert und mit etwas Alkohol nachgewaschen werden. Das so in reiner Form erhaltene Rosindulinderivat löst sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Aus der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren in gelbroten Flocken gefällt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158077 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das Trioxyphenylrosindulin nicht durch Verschmelzen der zur Bildung desselben erforderlichen Substanzen, sondern durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung darstellt.

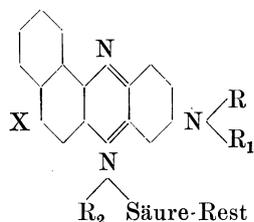
No. 183117. (K. 29523.) KL. 22c. DR. F. KEHRMANN IN GENÈVE.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe.

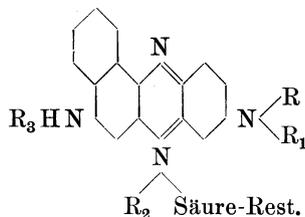
Vom 5. Mai 1905.

Ausgelegt den 29. November 1906. — Erteilt den 18. Februar 1907.

In der Patentschrift 97118 und deren Zusätzen 97365, 97395 und 97396 ist die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung verschiedener Amine auf Körper vom Typus des sogenannten Neutralblaus beschrieben, welche der allgemeinen Formel



entsprechend konstituiert sind. Die Reaktion verläuft in der Art, daß man das mit X bezeichnete Wasserstoffatom unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oder eines Oxydationsmittels durch einen Aminrest ersetzt wird, so daß die Reaktionsprodukte der folgenden Formel entsprechen:

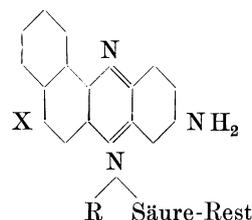


Wie in der Patentschrift 97118 ausdrücklich hervorgehoben ist, gelingt jedoch die Reaktion nur mit den freien Basen oder den Salzen schwacher Säuren, wie Karbonaten und Acetaten der Neutralblaufarbstoffe, nicht aber mit deren Chloriden oder Sulfaten.

Der Patent-Anspruch beschränkt sich ferner auf die Farbstoffe der eigentlichen Neutralblaureihe, welche dadurch charakterisiert ist, daß

beide Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Alkyle ersetzt sind.

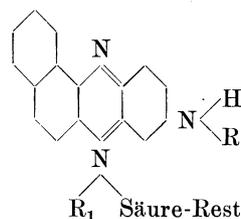
Für das Isorosindulin der Formel



haben Kehrman und Schaposchnikoff*) nachgewiesen, daß der mit X bezeichnete Wasserstoff ebenfalls durch Aminreste leicht ersetzt werden kann, wenn die Aminogruppe des Isorosindulins acetyliert ist.

Isorosindulin selbst wird, wie Fischer und Hepp**) gezeigt haben, unter übrigens gleichen Bedingungen durch Amine nicht an dieser Stelle angegriffen.

Über das Verhalten von Isorosindulinen mit sekundärer Aminogruppe — NHR, welche der Formel



entsprechen, gegenüber der substituierenden Wirkung der Amine war bisher nichts bekannt und auch nichts Bestimmtes voraus-

*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 30, 1567.

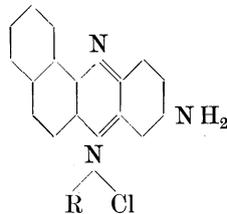
**) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 29, 2757.

zusehen, da sich dieselben in ihrem Verhalten entweder dem Isorosindulin oder dem Neutralblau anschließen konnten.

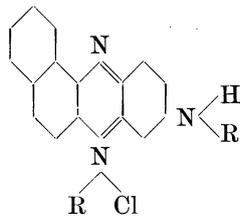
Wie nun gefunden wurde, nehmen dieselben eine Mittelstellung ein und werden unter bestimmten weiter unten näher präzierten Bedingungen durch Amine an derselben Stelle substituiert wie die Farbstoffe der Neutralblauereihe, jedoch im allgemeinen schwieriger wie diese letzteren.

Dieses Resultat war nicht ohne weiteres zu erwarten, vielmehr war es mit Rücksicht auf die bisher bekannten Eigenschaften der drei in Betracht kommenden Isorosindulintypen

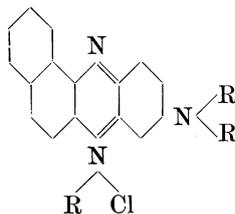
I.



II.



III.



im Gegensatz zu den in vorliegender Erfindung niedergelegten Resultaten a priori wahrscheinlich, daß sich die Monalkylisorosinduline (II.) wie die Alkylfreien (I.) und nicht wie die Dialkylisorosinduline (III.) verhalten würden, so daß für die Färberei wertlose Produkte zu gewärtigen waren, und zwar deswegen, weil die Monalkylisorosinduline dem einfachen Isorosindulin viel ähnlicher sind wie den Dialkylderivaten. So ist z. B. Monäthylisorosindulin in alkoholischer Lösung fuchsinrot mit deutlicher roter Fluoreszenz, ähnlich wie Isorosindulin. Die Schwefelsäurereaktionen

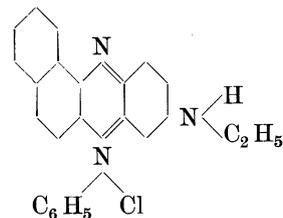
beider Farbstoffe sind sehr ähnlich. Dagegen ist Diäthylisorosindulin in alkoholischer Lösung blau, fluoresziert nicht, und zeigt ganz andere Schwefelsäurereaktion als das Isorosindulin. Hiermit befinden sich die Färbungen auf tannierter Baumwolle in Übereinstimmung. Dementsprechend sind auch die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe von den aus den Neutralblaufarbstoffen gemäß Patent 97118 und dessen Zusätzen dargestellten wesentlich verschieden, wie z. B. aus dem Vergleich der Ausfärbungen des Phenylmonoäthylsafranins und des Phenyl-diäthylsafranins sowie des sulfierten Dimethylaminophenylsafranins und des sulfierten Dimethylaminophenyl-dimethylsafranins deutlich hervorgeht.

Die nach dem beanspruchten Verfahren erhältlichen Farbstoffe sind als Derivate des Naphthophenosafranins aufzufassen und geben gut kristallisierende Salze. Die Farbe der Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle variiert je nach der Natur der Substituenten von rot bis grünblau. Saure Wollfarbstoffe können entweder durch Sulfieren dieser Produkte oder direkt durch Verwendung sulfierter Komponenten bei der Synthese erhalten werden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

100 g des durch Einwirkung von Nitroso-monoäthylanilin auf Phenyl- β -naphthylamin leicht darstellbaren Monoäthylisorosindulinchlorids*)



werden in 1 l Wasser von 80 bis 90° eingetragen, mit 50 g Anilin und mit 10 g Natronhydrat vermischt. Dann wird Luft durch die auf 90° erwärmte Flüssigkeit gesaugt oder gedrückt, während die Anilindämpfe mittelst Kühler kondensiert werden.

Die Umwandlung ist beendet, sobald eine Probe der Ausscheidung sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Nach dem Abtreiben des unangegriffenen Anilins

*) Dasselbe bildet dunkelbraune bronzeglänzende, in Wasser fuchsinrot, in konzentrierter Schwefelsäure braunviolett lösliche Nadeln. Die alkoholische Lösung fluoresziert feuerrot.

mit Wasserdampf trennt man die ausgeschiedene, metallgrüne Kristalle bildende, Farbbase durch Filtration von der Mutterlauge und verwandelt sie durch Anreiben mit Salzsäure in das Chlorid. Dieses bildet, in heißem Wasser und Alkohol leicht mit rotvioletter Farbe lösliche, bronze-glänzende Kristalle und färbt tannierte Baumwolle violett.

Beispiel 2.

100 g Phenylisosindulinchlorid*), 50 g kristallisiertes Natriumacetat und 50 g p-Aminoacetanilid werden innig gemischt und die Masse im Ölbad zunächst während 5 Stunden auf 180° und dann noch eine Stunde auf 180° erhitzt. Nach Vollendung der Reaktion wird die Masse, welche zusammengesintert und metallisch grün gefärbt sein muß, nach dem Erkalten gepulvert und mit siedendem Wasser ausgekocht, die unlöslich zurückbleibende Base des neuen Farbstoffs abfiltriert und getrocknet. Sie bildet in Wasser unlösliche, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliche Kriställchen. Behandelt man diese in alkoholischer Suspension mit Salzsäure, so gehen sie mit blauer Farbe in Lösung; auf Zusatz von etwas Äther kristallisiert das reine Chlorid in goldglänzenden Körnern. In Wasser schwer löslich, färbt es tannierte Baumwolle indigoblau. Besser zum Färben geeignet ist eine daraus darstellbare, in Wasser leicht lösliche Sulfosäure, welche man durch Erwärmen von 1 Teil Chlorid mit 10 Teilen Monohydrat auf dem Wasserbade erhält, bis sich eine Probe in heißem Wasser leicht völlig löst. Man verdünnt dann mit dem gleichen Gewicht Eis, erwärmt zur Abscheidung der Acetylgruppe neuerdings eine Stunde auf 80 bis 90°, kühlt ab und vervollständigt die Abscheidung der kristallisierten Sulfosäure durch passenden Eiszusatz. Das Natriumsalz dieser Sulfosäure ist ein wertvoller Wollfarbstoff, welcher in schwefelsaurem Bade hervorragend licht- und walkechte rötlichindigoblaue Töne liefert.

Beispiel 3.

100 g Phenylisosindulinchlorid (s. Beispiel 2) werden bei gewöhnlicher Temperatur in 500 g Oleum von 15 bis 20 pCt Anhydridgehalt eingetragen und die Lösung nach 12stündigem Rühren auf 1 1/2 kg Eis gegossen. Die sich völlig abscheidende Disulfosäure des Farbstoffs wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, in einem Liter heißen Wassers

suspendiert und mit so viel Natronlauge versetzt, daß die Flüssigkeit eine rein dunkelblaue Farbe annimmt, welche dem Dinatriumsalz der Farbsäure entspricht. (Das Mononatriumsalz ist violettrot.) Hierauf werden 25 g Anilin hinzugefügt und bei 80 bis 90° unter Hindurchleiten von Luft so lange erwärmt, bis die Lösung rein dunkelrot geworden ist, was nach etwa einer Stunde der Fall ist. Nach Abtreiben des Anilins säuert man mit etwas Essigsäure an, wodurch die Lösung violett wird und verdampft zur Trockne. Der so erhaltene Farbstoff bildet nach dem Zerreiben ein violettbraunes Pulver, ist in Wasser leicht mit rotvioletter, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich und färbt Wolle in saurem Bade wasch- und lichtecht violett.

Verwendet man in vorstehendem Beispiel an Stelle von Anilin andere aromatische oder fette Amine, so erhält man eine Reihe von ähnlichen Produkten, deren Nuance auf Wolle von fuchsinrot bis dunkelblau variiert.

So färben beispielsweise die Farbstoffe aus Phenylisosindulindisulfosäure und

Methylamin	fuchsinrot
Piperidin	desgl.
Benzylamin	violettrot
Orthotoluidin	rotviolett
Orthochloranilin	desgl.
Metaxylidin	desgl.
Metaphenylendiamin	blauviolett
Metatoluylendiamin	desgl.
Paraphenylendiamin	desgl.
Paratoluylendiamin	desgl.
p-Aminodimethylanilin	desgl.
p-Aminosalicylsäure	desgl.
p-Aminodiphenylaminsulfosäure	desgl.
Benzidinmonosulfosäure	desgl.
p-Nitranilin	desgl.

In einigen Fällen sind die so erhaltenen Produkte noch nicht genügend wasserlöslich; so der Farbstoff mit Benzidin. Man verfährt dann in folgender Weise:

Beispiel 4.

Man arbeitet zunächst nach 3 unter Ersatz des Anilins durch die theoretische Menge Benzidinbase, löst die Reaktionsmasse in siedendem Wasser, fällt durch verdünnte Mineralsäure die unlösliche Farbsäure, welche in diesem Falle goldglänzende Blättchen bildet, aus, filtriert, trocknet und sulfiert weiter durch Verrühren mit der fünffachen Menge 15-prozentigen Oleum. Nach zweistündigem Rühren

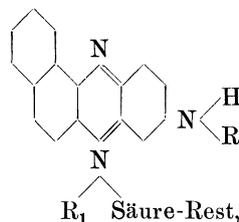
*) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 29, 2754.

gießt man auf Eis, filtriert ab und verwandelt in das Na-Salz.

Wolle wird in schwefelsaurem Bade wasch- und lichtecht indigoblau gefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche sich vom Naphthophenosafranin ableiten, darin bestehend, daß man die Isorosinduline der allgemeinen Formel



in welcher R bzw. R₁ beliebige fette oder aromatische Radikale bedeuten, mit Aminem behandelt.

No. 185986. (C. 13147.) Kl. 22 c.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen.

Vom 15. November 1904.

Ausgelegt den 7. September 1905. — Erteilt den 29. April 1907.

Das p-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin und seine Sulfosäuren, die man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetaminodiphenylamin bzw. dessen Sulfosäuren in Lösung von alkoholischer Salzsäure erhält, lassen sich mit den unsymmetrischen Diaryl-1·3-naphthylendiaminsulfosäuren zu blauen Farbstoffen kondensieren, die zum Teil unmittelbar, zum Teil nach Sulferung zur Wollfärberei geeignet sind. Die in den Kondensationsprodukten noch enthaltene Acetylgruppe läßt sich leicht abspalten, und man gelangt dann zu einer weiteren Reihe ungemein wertvoller licht- und walkechter blauer Wollfarbstoffe. Statt der Acetylverbindungen können mit gleichem Erfolge die Formylverbindungen verwendet werden. Von Diarylnaphthylendiaminsulfosäuren kommen namentlich die 1·3·6-, 1·3·7-Mono- und 1·3·6·8-Disulfosäure in Betracht.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

38 kg Nitrosoacetaminodiphenylamin werden bei etwa 60° in eine Lösung von 40 kg Diphenyl-1·3-naphthylendiamin-7-sulfosäure in 400 l Alkohol und 12 kg Natronlauge von 40° Bé. eingetragen, dann 20 kg 50 prozentige Essigsäure hinzugegeben und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich metallglänzende Kristalle des entstandenen Farbstoffs aus, die man abfiltriert und trocknet. Das trockene Pulver wird mit 5 Teilen Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Sulferung einige Zeit durch Erwärmen auf 80° gehalten. Man verdünnt dann und erhitzt die Lösung 7 bis 8 Stunden auf etwa 100°, um die Acetylgruppe abzuspalten. Dann setzt man etwas Salzwasser zu und läßt erkalten. Die

ausgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltriert und wie üblich in das Natronsalz verwandelt.

Der so erhaltene Farbstoff löst sich im Wasser mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in rotviolett umschlägt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe. Er färbt auf Wolle ein walk- und lichtechtes Indigoblau.

Ein direkt wasserlösliches Produkt entsteht wie folgt:

Zu 51,4 kg diphenyl-1·3-naphthylendiamin-6·8-disulfosaures Natron, in Wasser gelöst, werden 50 kg 50 prozentige Essigsäure und dann eine Lösung von 55 kg nitrosoacetaminodiphenylaminsulfosaurem Natron gegeben. Man erwärmt etwa 3 Stunden auf 100°, wobei sich die Lösung tiefblau färbt. Dann werden 400 kg Salzsäure hinzugefügt und zur Verseifung der Acetylgruppe 3 Stunden zum Kochen erhitzt. Der Farbstoff scheidet sich hierbei größtenteils aus; die Abscheidung wird durch Zusatz von etwas Kochsalz vervollständigt. Der so erhaltene Farbstoff stellt nach dem Trocknen ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe; auf Zusatz von Wasser ändert sich die Farbe über blau in violettblau. Er färbt auf Wolle ein grünliches reines Blau von hervorragender Licht- und Waschechtheit.

Verwendet man in diesen Beispielen statt der Diphenylsäuren die entsprechenden unsymmetrischen Ditolylverbindungen, so erhält man völlig gleichartige Produkte.

Die Eigenschaften der wichtigsten Produkte sind folgende:

Produkt aus		Lösung in			färbt Wolle
		Wasser	Alkohol	H ₂ SO ₄	
Nitrosoacetamino- diphenylamin sulfiert	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-6-sulfosäure	blauviolett ziemlich löslich	blau schwer löslich	grünblau mit H ₂ O verdünnt violett	indigoblau
Nitrosoacetamino- diphenylaminsulfosäure	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-6-sulfosäure	blauviolett leicht löslich	blau schwer löslich	blau mit H ₂ O verdünnt violett	indigoblau
Nitrosoacetamino- diphenylamin sulfiert	Ditolyl-1-3-naphthylen- diamin-6-sulfosäure	rotblau ziemlich löslich	rötlichblau schwer löslich	grünblau mit H ₂ O verdünnt violett	rötlich indigoblau
Nitrosoacetamino- diphenylaminsulfosäure	Ditolyl-1-3-naphthylen- diamin-7-sulfosäure	rotblau leicht löslich	blau sehr schwer löslich	blau mit H ₂ O violett	rötlich indigoblau
Nitrosoacetamino- diphenylamin sulfiert	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-6-sulfosäure	blau leicht löslich	rotblau mäßig löslich	grünblau mit H ₂ O rotblau	dunkelblau
Nitrosoacetamino- diphenylaminsulfosäure	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-7-sulfosäure	blau leicht löslich	rotblau schwer löslich	blau mit H ₂ O verdünnt rotblau	dunkelblau
Nitrosoacetamino- diphenylamin	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-6·8-disulfosäure	grünblau leicht löslich	grünblau schwer löslich	blaugrün mit H ₂ O blau	grünlich dunkelblau
Nitrosoacetamino- diphenylaminsulfosäure	Diphenyl-1-3-naphthylen- diamin-6·8-disulfosäure	grünblau sehr leicht löslich	grünblau sehr schwer löslich	blaugrün mit H ₂ O rotblau	grünlich dunkelblau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß p-Nitroso-p-acetyl (formyl) aminodiphenylamin oder dessen Sulfosäuren mit den Sulfosäuren des unsymmetrischen Diaryl-1·3-naphthylendiamins konden-

siert und die Kondensationsprodukte nach oder auch ohne weitere Sulfierung verseift werden.

E. P. 25998 vom 29. November 1904.

No. 161699. (A. 11297.) Kl. 22 b. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von orangegelben bis orangeroten basischen Farbstoffen.

Zusatz zum Patente 149409 vom 10. März 1903.

Vom 4. September 1904.

Ausgelegt den 2. März 1905. — Erteilt den 20. Mai 1905.

In der Patentschrift 149409 ist ein Verfahren zur Darstellung von orangegelben basischen Farbstoffen beschrieben, welche durch Kondensation von Formylderivaten des m-Phenylendiamins und des m-Toluyldiamins für sich allein oder zusammen mit m-Diaminen unter Zusatz von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen erhalten werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß man wertvolle orangegelbe bis orangerote basische Farbstoffe erhält, wenn man an Stelle der m-Diamine alkylierte m-Diamine, wie z. B. Monoalkyl-m-toluyldiamin, Dialkyl-m-toluyldiamin, Monoalkyl-m-phenylendiamin, Dialkyl-m-phenylendiamin mit Formylverbindungen aromatischer m-Diamine bei Gegenwart von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen verschmilzt.

Völlig analoge Resultate ergeben sich bei Verwendung von alkylierten m-Amidophenolen, und zwar sowohl Monoalkyl- als auch Dialkyl-m-amidophenolen, an Stelle der alkylierten m-Diamine.

Auch hier liegt die Reaktionstemperatur zwischen 150° und 250°, und zwar bei Verwendung von Ammoniaksalzen oberhalb 200°, bei Anwendung von Salzen der Aminbasen schon unterhalb 200°. Zweckmäßig wird der Schmelze Glycerin als Verdünnungsmittel zugesetzt.

Während die Schmelze ohne Glycerinzusatz direkt als Handelsprodukt dienen kann, muß bei Anwendung eines Verdünnungsmittels die Rohschmelze umgelöst werden. Der Farbstoff läßt sich aus einer wässrigen Lösung leicht aussalzen.

Die Farbstoffe können sowohl zum Färben von tannierter Baumwolle als auch für Lederfärberei Verwendung finden. Die molekularen Verhältnisse von Formylverbindung und Base können variiert werden; die günstigsten Bedingungen für die Farbstoffbildung scheinen aber bei 1 Mol. Formylverbindung zu 1 bis 2 Mol. Base zu liegen.

Beispiel 1.

30 kg Monoäthyl-m-toluyldiamin, 18 kg Diformyl-m-toluyldiamin und 21 kg salzsaures Anilin werden in einem emaillierten Rührkessel zusammen geschmolzen und allmählich auf 200° erhitzt. Bei etwa 170°

fängt die Schmelze an zu schäumen. Wenn keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt, wird erkalten gelassen und die spröde Schmelze gemahlen. Die erhaltene Schmelze ist in Wasser direkt nicht vollständig löslich. Sie wird deshalb unter Zusatz von etwas Salzsäure in etwa 1000 l Wasser gelöst, und der Farbstoff aus der klaren Lösung ausgesalzen.

Die Schmelze kann ebenfalls in eine vollständig wasserlösliche Form übergeführt werden, wenn ihr nach dem Mahlen eine entsprechende Menge einer festen Säure, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, zugesetzt wird.

Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver; er löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe, die Base fällt aus der Lösung auf Zusatz von Alkalien in Form gelbbrauner Flocken aus. Die alkoholische Lösung ist orangegelb mit grünlicher Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichbrauner Farbe und sehr geringer Fluoreszenz. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangegelb.

Beispiel 2.

13,6 kg Dimethyl-m-phenylendiamin, 17,8 kg Diformyl-m-toluyldiamin, 16 kg salzsaures m-Toluyldiamin, 20 kg Glycerin werden in einem emaillierten Rührkessel so lange auf 180° bis 190° erhitzt, bis keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt; zum Schluß ist die Schmelze zähflüssig. Sie wird in 1000 l heißem Wasser gelöst, von geringen unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und der Farbstoff aus der klaren Lösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein rotbraunes Pulver und löst sich in Wasser mit orangeroter Farbe; die Base fällt auf Zusatz von Alkalien in Form gelbbrauner Flocken aus. Die alkoholische Lösung ist orangerot mit grünlicher Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelblichbrauner Farbe und sehr geringer Fluoreszenz. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangerot.

Beispiel 3.

15,7 kg Monoäthyl-m-amidophenol, 30 kg salzsaures m-Toluyldiamin, 26,7 kg Difor-

myl-m-toluyldiamin, 30 kg Glyzerin werden in einem emaillierten Rührkessel so lange auf 160° bis 170° erhitzt, bis keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt. Die Rohschmelze wird, wie im Beispiel 2 angegeben, aufgearbeitet. Der Farbstoff zeigt dieselben Reaktionen wie derjenige nach Beispiel 1. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangegelb.

Beispiel 4.

16,7 kg Diäthyl-m-amidophenol, 17,8 kg Diformyl-m-toluyldiamin, 19,5 kg salzsaures m-Toluyldiamin, 20 kg Glyzerin werden in einem emaillierten Rührkessel so lange auf 150° bis 160° erhitzt, bis keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr eintritt. Auch diese Schmelze ist in der Kälte noch zähflüssig; sie wird in 2000 l heißem Wasser gelöst, kalt

filtriert, ausgesalzen und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein rotbraunes Pulver und zeigt dieselben Reaktionen wie derjenige nach Beispiel 2. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder orangerot.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 149409 geschützten Verfahrens zur Darstellung basischer Farbstoffe, darin bestehend, daß, zwecks Darstellung von orangegeblen bis orange-roten Farbstoffen, Formylverbindungen aromatischer m-Diamine statt für sich allein oder mit primären m-Diaminen mit alkylierten m-Diaminen oder alkylierten m-Amidophenolen unter Zusatz von Ammoniaksalzen oder Salzen von Aminbasen bei höheren Temperaturen verschmolzen werden.

No. 158761. (E. 9676.) KL. 22 e. DR. A. EIBNER IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von reinem Chinophthalon und dessen Homologen.

Vom 13. Dezember 1903.

Ausgelegt den 31. Oktober 1904. — Erteilt den 23. Januar 1905.

Es wurde gefunden, daß Chinaldin sowie dessen Bz-Homologe und ebenso die Naphthochinaldine mit Phthalsäureanhydrid unter den bei der Chinophthalondarstellung üblichen Bedingungen in zweierlei Weise reagieren: Es entstehen neben den Hauptprodukten, den bekannten Chinophthalonen, die als Indandione erkannt sind, in Ausbeuten bis zu 25 pCt die „Isochinophthalone“, welche Phthalidderivate sind. Letztere sind also neben den betreffenden Chinophthalonen in den technischen Chinophthalonschmelzen enthalten. Sie sind labiler und farbschwächer als diese und gehen wegen ihrer größeren Löslichkeit bei den bisher üblichen Reinigungsmethoden größtenteils verloren. Es wurde ferner gefunden, daß die „Isochinophthalone“ durch Digerieren mit Natriumalkoholat quantitativ in die Natriumverbindungen der betreffenden beständigen Chinophthalone (Indandione) verwandelt und dadurch nutzbar gemacht werden können.

Gleichzeitig werden durch dieses Verfahren braune und gelbe, den Farbton und die Leuchtechtheit der Chinophthalone beeinträchtigende Verunreinigungen vollständig entfernt, was nach den bisherigen Methoden nicht erreicht werden kann.

Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Produkte sind leuchtechter als die bekannten technischen spritlöslichen Chinophtha-

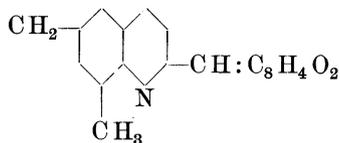
lone. Sie haben ferner eine reinere Nuance und werden in sehr fein verteiltem Zustande erhalten, der sie zu direkter Verwendung für manche Zwecke geeigneter macht als die bekannten Fabrikate.

Zur Ausführung des Verfahrens wird die Rohschmelze in warmem Zustande mit der nötigen Menge Natriumalkoholatlösung bei Wasserbadtemperatur so lange digeriert, bis eine gleichmäßig rote Masse entstanden ist, dann wird abgesaugt und mit alkalihaltigem Alkohol so lange nachgewaschen, bis das Filtrat nur noch hellgelb gefärbt ist. Die so erhaltenen reinen Natriumverbindungen der Chinophthalone werden sodann durch kochendes Wasser zerlegt und die reinen Farbstoffe bei 100° getrocknet.

Es wurde hierbei auch die Beobachtung gemacht, daß Farbintensität, Färbekraft, Leuchtechtheit, Deckkraft und Schwerlöslichkeit der Chinophthalone mit ihrem Molekulargewicht zunehmen, wie u. a. die nach obigem Verfahren gereinigten Chinophthalone aus as-m-Xylidin, Pseudocumidin und β -Naphthylamin erkennen lassen.

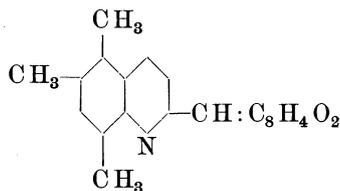
Im folgenden sind die Eigenschaften einiger typischen Vertreter der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Produkte zusammengestellt:

1. o-p-Dimethylchinophthalon:



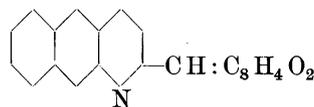
rein goldgelbes Pulver; Schmp.: 290°; deckt sehr stark; in Chloroform und Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich.

2. o-p-ana-Trimethylchinophthalon:



dunkelgoldgelbes Pulver; Schmp.: 294°; deckt sehr stark; in Chloroform und Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich.

3. β-Naphthochinophthalon:



goldgelbes bis orangefarbenes Pulver; Schmp.: 326°; deckt sehr stark; in Chloroform und Alkohol auch in der Hitze außerordentlich schwer löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von reinem Chinophthalon und dessen Homologen einschließlich o-p-Dimethyl- und o-p-ana-Trimethylchinophthalon und β-Naphthochinophthalon, darin bestehend, daß die Rohschmelzen durch Natriumalkoholat in Natriumverbindungen übergeführt und diese durch kochendes Wasser zerlegt werden.

Vergl. die ausführlichen Angaben von A. Eibner Ber. 37, 3006, 3011, 3605.

No. 168948. (B. 38959.) Kl. 22 e. DR. EMIL BESTHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen.

Vom 12. Januar 1905.

Erloschen Juni 1906

Ausgelegt den 9. November 1905. — Erteilt den 29. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß die von Besthorn und Ibele (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 37, S. 1236) aus Chinolin- α -karbonsäuren mittelst Essigsäureanhydrid erhaltenen neuen Farbstoffe auch dargestellt werden können durch Einwirkung von Chloriden der Chinolin- α -karbonsäuren auf Chinolinkörper, in denen die α -Stellung unbesetzt ist.

Das neue Verfahren gestattet nicht nur durch die Kombination verschiedener α -Karbon säurechloride mit den zahlreichen Chinolinkörpern die Gewinnung sehr zahlreicher auch neuer Farbstoffe, sondern es liefert diese auch in weit besserer Ausbeute als das vorerwähnte Verfahren, nach welchem nur eine beschränkte Zahl von Vertretern der Farbstoffklasse zugänglich ist.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man sowohl das Säurechlorid als auch den Chinolinkörper in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel, welches mit dem Säurechlorid für sich nicht reagiert, wie z. B. Benzol, Toluol, Chloroform, löst. Die Farb-

stoffbildung tritt meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und wird durch Erwärmen in der Regel nach kurzer Zeit zu Ende geführt. Am besten verfährt man so, daß man auf 1 Molekül Säurechlorid 2 Moleküle des Chinolinkörpers in Reaktion bringt. Der Farbstoff bildet sich dabei aus 1 Molekül Säurechlorid und 1 Molekül Chinolinkörper unter Entbindung von 1 Molekül Salzsäure, und letztere wird durch das zweite Molekül des Chinolinkörpers gebunden.

Ein spezielles Interesse beanspruchen die Farbstoffe für Zwecke der Aktinometrie, da sie für solche Lichtstrahlen empfindlich sind, die nach dem Rot, hauptsächlich im Grün, des Spektrums hin liegen, während die sonst chemisch wirksamen, violetten und ultravioletten Strahlen nicht verändernd auf die Farbstoffe einwirken; dementsprechend werden diese Strahlen auch von den Farbstofflösungen nicht absorbiert. Für jene Teile des Spektrums liegen also in den neuen Farbstoffen zum erstenmal Aktinometer vor.

Beispiel 1.

2 g Chinaldinsäurechlorid werden in Benzol gelöst und zu 3 g in Benzol gelöstem Chinolin gegeben; es tritt augenblicklich Rotfärbung ein. Dann wird etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in feinen rotbraunen Kriställchen aus. Zur Entfernung des beigemischten salzsauren Chinolins wird die Kristallmasse mit Wasser behandelt, filtriert, getrocknet und aus Benzol oder Alkohol umkristallisiert. Der so dargestellte Farbstoff zeigt die Eigenschaften des von Besthorn und Ibele (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 37, S. 1239) durch Erhitzen von Chinaldinsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Farbstoffes.

Beispiel 2.

5,5 g Chinaldinsäurechlorid und 11,5 g Cinchoninsäureäthyläther werden in Benzollösung zusammengebracht; es tritt schon in der Kälte Rotfärbung auf. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird ein Teil des Benzols abdestilliert. Der Farbstoff scheidet sich dabei in Kristallkrusten von prachtvollem stahlblauen Reflex ab. Die Kristalle werden zur Entfernung von salzsaurem Cinchoninsäureäthyläther und etwa gebildeter Chinaldinsäure in der Kälte erst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Aus Benzol umkristallisiert, wird der Farbstoff in feinen rotbraunen Kristallnadelchen erhalten, die einen prächtigen fuchsinartigen Flächenreflex haben. Die verdünnte Benzollösung ist in der Durchsicht blaurot gefärbt; im auffallenden Lichte zeigt sie eine äußerst starke scharlachrote Fluoreszenz.

Beispiel 3.

19,1 g Chinaldinsäurechlorid und 32,7 g p-Chlorchinolin werden in Benzollösung zu-

sammengebracht. Es erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur schon die Bildung eines roten Farbstoffes. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Benzol vollständig abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; das hierbei ungelöst gebliebene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Sodalösung behandelt. Durch Kristallisation aus Benzol werden braunrote Nadeln erhalten, die bei auffallendem Lichte einen schönen grünlichen Flächenreflex zeigen. Die verdünnte Benzollösung des Farbstoffes fluoresziert stark.

In analoger Weise erhält man aus p-Toluchinaldinsäurechlorid und Chinolin einen Farbstoff, der aus Benzol in rotbraunen Nadelchen kristallisiert; er ist schwer löslich in Äther und kaltem Benzol. Die verdünnte alkoholische Lösung ist in durchfallendem Lichte gelb und zeigt grüngelbe Fluoreszenz; die Benzollösung ist rot und fluoresziert prachtvoll scharlachrot.

Ebenso wird aus β -Naphthochinaldinsäurechlorid und Chinolin ein Farbstoff erhalten, der aus Benzol sich in braunen Kriställchen abscheidet; er ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Chloroform. Die verdünnte alkoholische Lösung hat eine Färbung wie eine Permanganatlösung. Die Lösungen dieses Farbstoffes fluoreszieren nicht, sie sind aber ebenso lichtempfindlich wie die anderen Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen, darin bestehend, daß man Chloride von Chinolin- α -carbonsäuren in indifferenten Lösungsmitteln mit Chinolinkörpern zusammenbringt.

No. 167159. (F. 17379.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe.

Vom 14. März 1903.

Ausgelegt den 5. Oktober 1903. — Erteilt den 27. November 1905.

Unter Cyanin versteht man bekanntlich den blauen Farbstoff, der erhalten wird, wenn man ein Gemenge von Chinolin- und Lepidinalkyljodid in alkoholischer Lösung mit Ätzalkali erhitzt. Als Spalteholz aus dem Ge-

menge der Chinaldinalkylhalogene und Chinolinalkylhalogene bei Behandeln derselben mit Alkali einen rotvioletten Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften erhielt, wurde der Name Cyanin auch auf diesen übertragen.

Die Cyanine besitzen die sehr wertvolle Eigenschaft, die photographische Platte für gelbes und rotes Licht zu sensibilisieren, und zwar erstreckt sich bei den blauen Lepidincyaninen die sensibilisierende Wirkung etwa bis zur Linie C im Rot des Spektrums, während die rotvioletten Chinaldincyanine nur bis D $\frac{1}{2}$ C im Orange sensibilisieren.

Da die Chinaldincyanine vor den Lepidincyaninen in photographischer Beziehung verschiedene Vorzüge besitzen, eine möglichst weit ins Rot hineinreichende Sensibilisierung aber sehr erwünscht ist, so wurde versucht, Chinaldincyanine aufzufinden, deren sensibilisierende Wirkung über D $\frac{1}{2}$ C hinausginge.

Als Ausgangsprodukte für die Herstellung derartiger Cyanine wurden die im Benzolkern methylierten Chinolinbasen verwendet. Versuche mit Chinaldin- und o-Toluchinaldinalkyljodid ergaben kein Resultat; es bildete sich überhaupt kein Farbstoff. Auch o-Toluchinaldin in Form seines Alkyljodids gab mit Chinolinalkyljodid nur eine ganz minimale Ausbeute an Farbstoff, so daß auch jene Base zur Herstellung von Cyaninen praktisch nicht geeignet ist.

Es war hiernach nicht zu erwarten, daß bei Verwendung der m- und p-substituierten Chinolinbase die gewünschte Farbstoffbildung eintreten würde. Die Versuche ergaben aber, daß in der Tat aus diesen Cyaninfarbstoffe in guter Ausbeute erhalten werden können, die sich von dem bekannten Chinaldinchinolincyanin durch blauere Nuance unterscheiden.

Es wurden z. B. folgende neue Cyaninfarbstoffe unter Verwendung der von m- und p-Toluchinolin und m- und p-Toluchinaldin sich ableitenden Ammoniumbasen hergestellt:

Chinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin,
Chinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin,
m-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin,
m-Toluchinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin,
m-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin,
p-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin,
p-Toluchinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin,
p-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin.

Die neuen Cyanine, besonders diejenigen, die Derivate des p-Toluchinaldins sind, und unter diesen speziell das p-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin und das p-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin, zeigen das gewünschte Sensibilisierungsvermögen für Rot und verleihen der photographischen Platte eine $2\frac{1}{2}$ - bzw. $1\frac{1}{2}$ mal so große Empfindlichkeit für Rot als das alte Chinaldinchinolincyanin. Diese Wirkung ist deutlich aus den betreffenden Spektrumphotographien zu ersehen, und es sind daher die neuen Cyanine für die Herstellung panchromatischer Platten wertvoll.

Beispiel 1.

p-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyaninjodid.

30 g p-Toluchinaldinjodäthylat und 58 g p-Toluchinolinalkyläthylat werden in etwa 800 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali, in Alkohol gelöst, versetzt. Nach wenigen Minuten ist die Farbstoffbildung vollendet. Die tiefrote Lösung wird mit Äther versetzt, der ausgefallte Farbstoff durch Umkristallisieren aus Wasser und Alkohol gereinigt. Der reine Farbstoff bildet dunkelgrüne, glänzende Prismen, die sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe lösen.

Beispiel 2.

p-Toluchinaldinchinolinalkylcyaninjodid.

28 g p-Toluchinaldinjodmethylat werden mit 55 g Chinolinjodmethylat in etwa 800 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali versetzt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich beim Erkalten zum Teil aus. Aus Äthylalkohol kristallisiert der Farbstoff in feinen blaugrünen Nadeln; aus Methylalkohol erhält man zunächst die gleichen Kristalle, die sich bei einigem Stehen in der Mutterlauge in derbe messingglänzende Prismen verwandeln. Der Farbstoff löst sich ziemlich schwer in absolutem Alkohol und Wasser, leicht in verdünntem Alkohol mit rotvioletter Farbe und zeigt eine etwas gelbere Nuance als der in Beispiel 1 beschriebene Farbstoff.

Die Herstellung der anderen neuen Cyanine unter Verwendung von Ammoniumbasen aus p- und m-Toluchinolinen und Toluchinaldinen erfolgt in analoger Weise, und sie sind in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Cyaninen sehr ähnlich.

Die neuen Farbstoffe finden, wie erwähnt, Verwendung zum Sensibilisieren photographischer Platten bzw. Halogensilberemulsionen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern methylierten, sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man entweder die Halogenalkylate des m- oder p-Toluchinolins mit denen des Chinaldins bzw. des m- oder p-Toluchinaldins, oder die Halogenalkylate des Chinolins mit denen des m- oder p-Toluchinaldins in alkoholischer Lösung mit Ätzkali erhitzt.

Fr. P. 338780 vom 1. Mai 1903. E. P. 9598 vom 28. April 1903.

No. 167770. (F. 17619.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe.

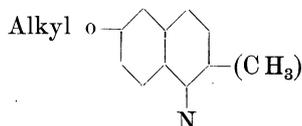
Zusatz zum Patente 167159 vom 14. März 1903.

Vom 26. Mai 1903.

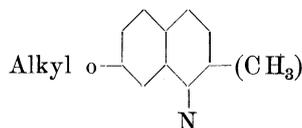
Ausgelegt den 7. März 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Im Hauptpatent sind neue Farbstoffe der Cyaninreihe beschrieben worden, die sich von Toluchinaldin oder Toluchinolin ableiten. Diese Farbstoffe eignen sich besser als das bekannte Chinaldinchinolincyanin zur Herstellung panchromatischer, photographischer Platten, weil sie besser für Rot sensibilisieren als dieses.

Im weiteren Verlauf der bezüglichen Untersuchungen wurde gefunden, daß man zu ebenso brauchbaren Cyaninfarbstoffen gelangt, wenn man von solchen Chinolinbasen oder Chinaldinbasen, die in p- oder m-Stellung durch Methoxyl oder Äthoxyl substituiert sind, also von p- oder m-Alkyloxychinolin und -chinaldin ausgeht, denen ihrer Benennung entsprechend die folgenden Formeln zukommen:



p-Alkyloxychinolin (-chinaldin),



m-Alkyloxychinolin (-chinaldin).

Diese Basen sind schon bekannt; sie können aus Anisidin und Phenetidin nach den bekannten Methoden von Skraup bzw. Döbner und von Miller hergestellt werden.

Die Jodmethylate von p-Methoxychinolin und p-Methoxychinaldin sind ebenfalls bereits beschrieben (Beilstein, III. Aufl., Bd. IV, S. 255 bis 271).

Die Jodäthylate werden durch längeres Erwärmen der Basen mit einem kleinen Überschuß von Jodäthyl erhalten. Das Gemenge erstarrt, und das Jodäthylat wird aus Alkohol umkristallisiert. p-Methoxychinolinjodäthylat bildet undeutliche gelbe Kriställchen, die in Wasser und Alkohol äußerst leicht, in Äther nicht löslich sind. p-Methoxychinaldinjodäthylat bildet hellgelbe glänzende Nadeln. p-Äthoxychinolinjodäthylat bildet flache gelbe Nadeln. p-Äthoxychinaldinjodäthylat bildet haarfeine gelbe Nadeln. Diese Verbindungen

sind leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Auch hier zeigte sich, daß die o-Substitutionsprodukte zur Cyaninbildung nicht fähig sind.

Beispiel 1.

p-Toluchinaldin-p-methoxychinolincyaninäthyljodid.

30 g p-Toluchinaldinäthyljodid und 65 g p-Methoxychinolinäthyljodid werden in etwa 500 ccm Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit einer Auflösung von 6 bis 8 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol versetzt. Der gebildete Farbstoff wird mit Äther gefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Der neue Körper bildet feine glänzend braune Blättchen, die sich mit rotvioletter Farbe leicht in Alkohol lösen.

Beispiel 2.

p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid.

10 g p-Methoxychinaldinjodäthylat und 20 g p-Toluchinolinjodäthylat werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und die siedende Lösung mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach dem teilweisen Verdunsten des Methylalkohols kristallisiert der gebildete Farbstoff aus und wird durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol und Waschen mit Äther gereinigt. Er bildet lange, feine, grüne Nadeln, die sich mit rotvioletter Farbe in Alkohol lösen; er ist ziemlich schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol, leicht in heißem Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther.

In analoger Weise werden hergestellt z. B. Chinaldin-p-methoxychinolincyaninäthyljodid aus Chinaldinäthyljodid und p-Methoxychinolinäthyljodid: dunkelgrüne Kriställchen, die sich leicht in Alkohol mit rotvioletter Farbe lösen; p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninmethyljodid aus p-Methoxychinaldinmethyljodid und p-Toluchinolinmethyljodid: feine kupferglänzende Kriställchen, die sich in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem heißen Alkohol leicht mit rotvioletter Farbe lösen; p-Äthoxy-

chinaldin-p-toluchinolin-cyanin-äthyljodid: feine schwarzgrüne Kriställchen, die sich sehr leicht in Alkohol und Chloroform mit rotvioletter Farbe lösen.

Die alkoholisch-wäßrigen Lösungen der neuen Farbstoffe werden durch Säuren entfärbt. Alkali stellt die ursprüngliche Färbung wieder her. Sie werden ihren wäßrigen Lösungen durch Schütteln mit Chloroform leicht und vollständig entzogen.

Die Vorzüge der neuen Farbstoffe sind folgende:

a) gegenüber dem Lepidin-Cyanin:

1. Die Gesamtempfindlichkeit der Platten wird durch die neuen Farbstoffe nicht herabgedrückt.

2. Die neuen Farbstoffe erzeugen keinen Schleier.

3. Die neuen Farbstoffe geben ein kontinuierliches, im Grün nicht unterbrochenes Sensibilisierungsband.

4. Die mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten sind haltbar;

b) gegenüber dem Chinaldinchinolin-cyanin:

Die neuen Farbstoffe verleihen den Platten eine größere Empfindlichkeit für Rot, was für die Praxis von großer Bedeutung ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der im Hauptpatent genannten Toluchinoline und Toluchinaldine die entsprechenden Methoxy- oder Äthoxychinoline (-chinaldine) verwendet.

No. 172118. (F. 20448.) KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingrouppe.

Vom 29. Juli 1905.

Ausgelegt den 8. Februar 1906 — Erteilt den 30. April 1906.

Durch Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge der Halogenalkylate von Chinaldin- und Chinolinbasen entstehen bekanntlich rote Farbstoffe (Spalteholz, Berichte XVI, S. 1851; Hoogewerff und van Dorp, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, III, 346; Miethe und Book, Berichte XXXVII, S. 2008), welche in jüngster Zeit als Sensibilisatoren in der photographischen Praxis große Bedeutung gewonnen haben.

Es wurde gefunden, daß man ganz andere Produkte, nämlich prächtig blaue Farbstoffe erhält, wenn man Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd oder von formaldehydgebenden Substanzen, z. B. Methylal, Äthylal, auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen oder auf Gemenge von Halogenalkylaten von Chinaldin- und Chinolinbasen einwirken läßt. Man kann hierbei sowohl in alkoholischer als auch in wäßriger Lösung arbeiten; aber auch andere Lösungsmittel, z. B. Pyridin, können zur Anwendung gelangen.

Beispiel 1.

Farbstoff aus Chinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat, dargestellt in alkoholischer Lösung.

30 Gewichtsteile Chinolinjodäthylat und 30 Gewichtsteile Chinolinjodäthylat werden in siedendem Alkohol gelöst; zu der heißen Lösung fügt man ein frisch bereitetes Gemenge von 30 Teilen 16prozentiger Natronlauge und 20 Teilen Formaldehyd von 40 pCt. Die Flüssigkeit färbt sich innerhalb weniger Minuten tiefblau. Man erwärmt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade; hierauf läßt man erkalten, wobei sich der Farbstoff in prächtigen, grünmetallglänzenden Kristallen abscheidet. Diese filtriert man ab, wäscht mit eiskaltem Alkohol und kristallisiert aus siedendem Holzgeist um. Der so gewonnene Farbstoff löst sich in Alkohol, Holzgeist und Pyridin mit tiefblauer Farbe; in Wasser ist er schwer löslich, die Farbe der wäßrigen Lösung ist bedeutend rotstichiger als die der alkoholischen Lösung. Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen werden durch Kohlensäure nicht entfärbt, Essigsäure bewirkt erst in großem Überschuße Entfärbung; selbst verdünnte Mineralsäuren müssen in erheblicher Menge hinzugefügt werden, um die Lösungen zu entfärben.

Beispiel 2.

Farbstoff aus Chinolinchloromethylat und m- oder p-Toluchinaldinjodäthylat, dargestellt in wäßriger Lösung.

25 Gewichtsteile Chinolinchlormethylat und 30 Gewichtsteile Toluchinaldinjodäthylat werden zusammen in 500 Teilen heißen Wassers gelöst; zu der Lösung fügt man 18 Teile Formaldehyd von 40 pCt und hierauf 25 Teile Natronlauge von 16 pCt. Man erhitzt nun kurze Zeit zum Sieden, wobei sich der Farbstoff in metallglänzenden Krusten abscheidet. Diese werden von der wäßrigen Lösung getrennt und aus Alkohol oder Holzgeist umkristallisiert. Der Farbstoff löst sich in Alkohol, schwer in Wasser, mit grünblauer Farbe und stimmt in allen Eigenschaften mit dem vorigen überein.

Beispiel 3.

Farbstoff aus Chinaldinjodäthylat, dargestellt in Pyridinlösung.

30 Gewichtsteile Chinaldinjodäthylat werden gelöst in 150 Gewichtsteilen heißen Pyridins; zur heißen Lösung fügt man 10 Teile Formaldehyd von 40 pCt und 10 bis 15 Teile Natronlauge von 16 pCt., worauf man einige Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff teilweise in metallglänzenden Kristallen ab. Man verdünnt mit etwa 500 Teilen Wasser, filtriert den nun vollkommen abgeschiedenen Farbstoff ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol oder Holzgeist um. Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit blauer Farbe und stimmt in allen Eigenschaften mit den vorbeschriebenen überein.

In den obigen Beispielen kann man ersetzen:

1. die dort genannten Halogenalkylate der Chinolin- und Chinaldinbasen durch die Halogenalkylate homologer und substituierter Chinolin- und Chinaldinbasen. Die so ge-

wonnenen Farbstoffe sind durchweg blau, grünblau bis blaugrün und zeigen dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebenen;

2. den Formaldehyd durch solche Verbindungen, welche entweder leicht Formaldehyd abspalten oder sich in Formaldehyd überführen lassen, so z. B. Anhydroformaldehydanilin und seine Homologen, ferner Methylal, Äthylal usw. Das Verfahren erleidet bei Anwendung dieser Körper keine wesentliche Veränderung.

Die beschriebenen Farbstoffe sind die halogenwasserstoffsäuren Salze der zugehörigen Farbbasen; durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen kann man aus ihnen die Salze anderer Säuren darstellen, so z. B. mit Silbernitrat die leichtlöslichen Nitrate.

Die nach obigen Verfahren erhältlichen Farbstoffe sind wegen ihrer außerordentlichen Lichtunbeständigkeit für koloristische Zwecke nicht verwendbar; dagegen sind sie für photographische Zwecke von Bedeutung, indem sie den Halogensilberemulsionen den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen rotes Licht verleihen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolinreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd oder von Formaldehyd liefernden Substanzen einwirken läßt auf die Halogenalkylate der Chinaldinbasen für sich oder im Gemenge mit den Halogenalkylaten der Chinolinbasen.

Fr. P. 361686 vom 10. August 1905. E. P. 16227 vom 9. August 1905.

No. 175034. (F. 21222). KL. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolingrouppe.

Zusatz zum Patente 172118 vom 29. Juli 1905.

Vom 30. Januar 1906.

Ausgelegt den 26. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

In der Patentschrift 172118 wurde gezeigt, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalien und Formaldehyd (oder von Formaldehyd liefernden Substanzen) auf die halogenwasserstoffsäuren Salze der Alkylchinaldiniumbasen oder auf diese im Gemenge mit den halogenwasserstoffsäuren Salzen der Alkylchinaldiniumbasen blaue, basische Farbstoffe von wertvollen photochemischen Eigenschaften ent-

stehen. An gleicher Stelle wurde bemerkt, daß man aus den so gewonnenen halogenwasserstoffsäuren Farbsalzen durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen die Farbsalze beliebiger anderer Säuren gewinnen kann. Diese letzteren kann man, wie nunmehr gefunden wurde, auch erhalten, indem man Formaldehyd oder Formaldehyd liefernde Substanzen und Alkali auf die entsprechenden Salze der Alkyl-

chinaldiniumbasen für sich oder im Gemenge mit den gleichen Salzen der Alkylchinoliniumbasen in der in dem Hauptpatent beschriebenen Weise einwirken läßt. Die Farbstoffbildung ist mithin nicht auf die halogenwasserstoffsäuren Salze der Alkylchinaldinium- und Alkylchinoliniumbasen beschränkt, sondern sie vollzieht sich in ganz gleicher Weise auch bei Anwendung beliebiger anderer Salze derselben Basen.

Beispiel:

a) 13 Teile Chinolin werden mit der berechneten Menge Dimethyl- oder Diäthylsulfat gemischt und durch Erhitzen auf etwa 120 bis 150° in das Methyl- bzw. Äthylchinoliniumsulfat verwandelt. In gleicher Weise werden 15 Teile Chinaldin in das Methyl- bzw. Äthylchinaldiniumsulfat verwandelt, oder

b) 13 Teile Chinolin werden mit der berechneten Menge Toluolsulfosäureäthylester vermischt und durch Erhitzen auf etwa 120 bis 150° in das toluolsulfosaure Chinoliniumsalz verwandelt; ebenso werden 15 Teile Chinaldin in das entsprechende toluolsulfosaure Chinaldiniumsalz verwandelt.

Das Gemenge der beiden Salze von a) oder b) wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit 10 Teilen Formaldehyd von 40 pCt und 25 Teilen 15 prozentiger Natronlauge versetzt und kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung rasch tiefblau färbt.

Man läßt nun erkalten, gießt in Wasser oder besser in Natriumsulfatlösung, sammelt den ausgeschiedenen Farbstoff auf einem Filter und kristallisiert aus Wasser oder Alkohol um. Der so gewonnene Farbstoff zeigt die gleichen Eigenschaften wie die in dem Hauptpatent für die halogenwasserstoffsäuren Farbsalze angegebenen, ist jedoch in Wasser leichter löslich als letztere.

Das Verfahren bleibt das gleiche bei Anwendung anderer in dem Hauptpatent genannten Chinolin- und Chinaldinbasen. An Stelle des Formaldehyds selbst kann man sich auch hier Formaldehyd liefernder Substanzen bedienen. Anstatt in alkoholischer kann man auch in wäßriger Lösung oder in Pyridin arbeiten. An Stelle der obengenannten schwefelsäuren und sulfosauren Salze können beliebige andere Salze der Alkylchinolinium- und Alkylchinaldiniumbasen zur Anwendung kommen, z. B. Nitrate, Acetate, Phosphate usw.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 172118 zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Chinolinreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der in dem Hauptpatente genannten halogenwasserstoffsäuren Salze der Alkylchinolinium- und Alkylchinaldiniumbasen beliebige andere Salze dieser Basen zur Anwendung bringt.

No. 178688. (F. 21808.) Kl. 22 e. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Darstellung von blauen basischen Farbstoffen der Chinolinreihe.

*Zusatz zum Patente 172118 vom 29. Juli 1905. *)*

Vom 26. Mai 1906.

Ausgelegt den 26. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

In den deutschen Patentschriften 172118 und 175034 wurde gezeigt, daß die Salze von Alkylchinaldiniumbasen oder Gemenge dieser mit den Salzen von Alkylchinoliniumbasen, welche bei der Behandlung mit Alkalien sogenannte Isocyanine liefern, bei der Einwirkung von Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd prächtig blaue, basische Farbstoffe liefern. Diese Farbstoffe haben unter dem Namen „Pinacyanole“ Eingang in die photographische Praxis gefunden, nachdem Freiherr A. von Hübl dieselben als die besten Pansensibili-

satoren der Gegenwart erkannt hat (Photogr. Korrespondenz XLIII, 4. Heft, S. 165, April 1906).

Es wurde nunmehr gefunden, daß man bei der Darstellung der Pinacyanole die fixen Alkalien mit Vorteil durch Alkalisulfite ersetzen kann.

Beispiel:

57 Teile Chinolinjodäthylat, 60 Teile Chinaldinjodäthylat und 100 bis 400 Teile

*) Früheres Zusatzpatent: 175034.

Natriumsulfit — oder ein anderes Alkalisulfit oder Gemenge von Alkalisulfiten — werden mit 1500 Teilen Wasser heiß gelöst, worauf man 60 Teile Formaldehyd von 40 pCt hinzufügt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Menge des auskristallisierten Farbstoffes nicht mehr zunimmt.

Der Rohfarbstoff wird nun von der Mutterlauge getrennt und aus Holzgeist umkristallisiert.

Bei Anwendung anderer Alkylchinolinium- und Alkylchinaldiniumsalze bzw. -basen bleibt das Verfahren das gleiche; die erhaltenen Farb-

stoffe sind in allen Fällen identisch mit den nach dem Verfahren des Hauptpatentes und des ersten Zusatzpatentes erhältlichlichen.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 172118, darin bestehend, daß man die dort zur Anwendung gelangenden Ätzalkalien hier durch Alkalisulfite ersetzt.

No. 170048. (F. 17754.) KL. 22 c. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.

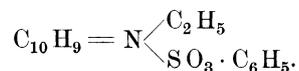
Vom 7. Juli 1903.

Ausgelegt den 7. April 1904. — Erteilt den 5. März 1906.

In den Patentschriften 158078 und 170049 ist ein Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe beschrieben, welches darin besteht, daß man Alkalien oder Erdalkalien auf die Additionsprodukte von Dialkylsulfaten mit Chinaldin oder den Homologen des Chinaldins oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinoliniumderivaten einwirken läßt.

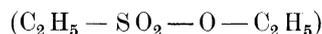
Es wurde nun gefunden, daß sich in diesen Verfahren die aus Dialkylsulfaten erhältlichen Additionsprodukte mit Vorteil durch diejenigen Produkte ersetzen lassen, die durch Einwirkung von Sulfosäureestern auf die genannten Chinolinkörper entstehen. Es bilden sich so neue wertvolle Sensibilisierungsfarbstoffe, die vor den bekannten Farbstoffen dieser Art den Vorteil haben, daß man zu ihrer Darstellung von den billig zu erhaltenden Sulfosäureestern ausgehen kann. Die neuen Farbstoffe verursachen bei ihrer Verwendung keine Schleierbildung und zeigen ein sehr günstiges Absorptionsspektrum.

Die oben erwähnten Additionsprodukte aus Chinolin und dessen Derivaten und aliphatischen oder aromatischen Sulfosäureestern sind wasserlösliche Produkte, die sich zum Teil kristallisiert erhalten lassen. Dieselben zeigen sämtlich die gleichen Eigenschaften; sie sind in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol. Mit verdünnten Säuren bilden sie farblose oder schwach gelb gefärbte Lösungen. Das Additionsprodukt aus Chinaldin und Benzolsulfosäureäthylester hat z. B. die Formel:



Beispiel 1.

143 Teile Chinaldin werden mit 138 Teilen Äthylsulfosäureäthylester



auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich ist. Dieses bildet eine ölige, nicht kristallisierbare Flüssigkeit, die sich nicht unzersetzt destillieren läßt.

281 Teile dieser Base werden hierauf in 500 Teilen Alkohol gelöst und mit einer 10 prozentigen alkoholischen Lösung von 30 Teilen Ätzkali in der Wärme versetzt; die Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der vom Alkohol durch Eindampfen befreit und zur Entfernung etwa gebildeten Harzes mit Äther extrahiert wird. Man löst den Rückstand in Chloroform, verdampft dieses und kristallisiert das so gewonnene Produkt aus Alkoholäther oder einem anderen geeigneten Mittel um. Der Farbstoff bildet grünbronze, in Alkohol und Chloroform mit violetter, in Wasser mit rötlicher Farbe schwer lösliche Nadeln.

Beispiel 2.

143 Teile Chinaldin werden zusammen mit 186 Teilen Benzolsulfosäureäthylester im Ölbad auf 140° erhitzt, bis das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist. Dasselbe bildet ein rötlich gefärbtes dickes Öl, das nach längerem Stehen im Exsikkator kristallinisch erstarrt und nach dem Reinigen bei 105° schmilzt.

329 Teile der so erhaltenen Base werden darauf in 600 Teilen Alkohol gelöst und in

der Wärme mit einer alkoholischen Lösung von 30 Teilen Ätzkali versetzt, wobei sich der Farbstoff unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit bildet; derselbe wird nach den in Beispiel 1 gegebenen Angaben isoliert. Das neue Produkt bildet lebhaft goldbronzig schimmernde Blättchen, deren wäßrige Lösung rot, deren alkoholische Lösung im durchfallenden Lichte violett erscheint.

Beispiel 3.

143 Teile Chinaldin und 279 Teile p-Bromtoluolsulfosäureäthylester werden bis zur Wasserlöslichkeit im Ölbad auf etwa 130 bis 140° erhitzt, das entstehende Additionsprodukt, das aus Alkohol umkristallisiert bei 142° schmilzt, in der doppelten Menge Alkohol gelöst und auf je 42,2 Teile desselben mit 3 g Ätzkali in Alkohol versetzt. Die Isolierung des gebildeten Farbstoffes geschieht nach Beispiel 1.

Der Farbstoff gleicht in Aussehen und Eigenschaften dem nach Beispiel 2 erhaltenen.

Beispiel 4.

155 Teile p-Toluchinaldin (2·6-Dimethylchinolin) und 200 Teile p-Toluolsulfosäureäthylester werden auf 130° bis zur Wasserlöslichkeit erwärmt. Das Additionsprodukt bildet eine feste glasige Masse, die nach längerem Stehen zu einer festen rosa gefärbten Kristallmasse erstarrt und nach dem Waschen mit Äther bei 120° schmilzt. 355 Teile desselben werden darauf in 600 Teilen Alkohol gelöst und mit 30 Teilen Ätzkali in alkoholischer Lösung erwärmt. Der so entstandene Farbstoff wird nach Beispiel 1 isoliert. Derselbe bildet cantharidenglänzende Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert werden können.

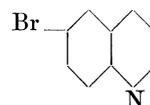
Beispiel 5.

143 Teile Chinaldin und 186 Teile p-Toluolsulfosäuremethylester werden bis zur Wasserlöslichkeit im Ölbad erwärmt. Das entstehende Additionsprodukt, das nach längerem Stehen rötliche Kristalle vom Schmelzpunkt 134° bildet, wird darauf in 500 Teilen Alkohol gelöst und mit 30 Teilen Ätzkali in alkoholischer Lösung versetzt. Der entstehende Farbstoff, nach Beispiel 1 isoliert, bildet stahl-

blaue glänzende Nadelchen, die im Gegensatz zu dem entsprechenden Äthylfarbstoff in Chloroform schwer löslich sind.

Beispiel 6.

20,8 Teile p-Bromchinolin der Formel



werden mit 20 Teilen p-Toluolsulfosäureäthylester kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit dick sirupartig und wasserlöslich geworden ist. Die beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrende Chinoliniumbase konnte auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Dieselbe ist stark hygroskopisch und zerfließt deshalb an der Luft. Der so erhaltene Körper hat eine bräunliche Färbung; er löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform und ist unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

Ein Gemisch von 20,4 Teilen dieses Körpers mit 17,2 Teilen des entsprechenden Körpers aus p-Toluchinaldin und p-Toluolsulfosäureäthylester werden darauf in 75 Teilen Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 3 Teilen Ätzkali in 30 Teilen Alkohol gegeben. Aus diesem Gemisch wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert und aus dem mit Wasser verdünnten Rückstand nach dem Ausschütteln desselben mit Äther der neue Farbstoff nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode isoliert.

Derselbe bildet cantharidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Chloroform mit rotvioletter Farbe lösliche Nadeln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe, darin bestehend, daß man auf die aus Sulfosäureestern und Chinaldin bzw. dessen Homologen erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper untereinander, oder mit den entsprechenden Verbindungen aus Chinolin oder dessen Substitutionsprodukten kaustische Alkalien bzw. Erdalkalien einwirken läßt.

A. P. 780741 vom 29. April 1904, Berendes (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

No. 170049. (F. 17753.) KL. 22 e. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe.

Zusatz zum Patente 158078 vom 18. Februar 1903.

Vom 7. Juli 1903.

Ausgelegt den 10. März 1904. — Erteilt den 5. März 1906.

In dem Hauptpatent wurde ein Verfahren zur Darstellung sensibilisierend wirkender Farbstoffe beschrieben, das darin besteht, daß man auf die aus Chinaldin und Dialkylsulfaten erhältlichen Chinaldiniumbasen oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden Chinolinverbindungen kaustische Alkalien bzw. Erdalkalien einwirken läßt.

Es wurde nun gefunden, daß sich mit gleichem Erfolg hierzu statt des Chinaldins dessen Homologe, wie z. B. die isomeren Toluchinaldine (Methylchinaldine s. Ber. 16, S. 2469) usw. verwenden lassen.

Beispiel 1.

156 Teile m-Methylchinaldin (2·7-Dimethylchinolin) werden mit 126 Teilen Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt, bis das entstehende Kondensationsprodukt in Wasser völlig löslich ist. Das Reaktionsprodukt wird in 600 Teilen Alkohol gelöst und in der Wärme mit 30 Teilen Ätzkali, die in 300 Teilen Alkohol gelöst sind, versetzt. Die jetzt tiefrot gefärbte Lösung wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird darauf zerrieben und zur Entfernung von etwa gebildeten harzigen Nebenprodukten mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird dann aus Alkohol oder Chloroform und Äther umkristallisiert. Man erhält den neuen Farbstoff so in stahlblauglänzenden Kristallen, die in Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser löslich, in Äther, Benzol und

Ligroin unlöslich sind. In verdünnten Säuren löst sich der Farbstoff unter Bildung farbloser Lösungen.

Beispiel 2.

156 Teile p-Methylchinaldin (2·6-Dimethylchinolin) werden mit 126 Teilen Dimethylsulfat versetzt und bis zur Wasserlöslichkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die sofort kristallinisch erstarrende Methylchinaldiniumbase schmilzt bei 212°. 282 Teile derselben werden in 500 Teilen Alkohol gelöst und mit 30 g Ätzkali, die in 300 Teilen Alkohol gelöst sind, versetzt. Der entstehende Farbstoff wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, isoliert. Er kristallisiert aus wenig Alkohol in dunkelgrün glänzenden Nadeln, die in Chloroform und Alkohol schwer, leichter in Wasser löslich, in Äther und Ligroin unlöslich sind.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes, darin bestehend, daß man anstatt auf die aus Dialkylsulfaten und Chinaldin erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper mit den entsprechenden Chinolinderivaten, hier auf die aus Dialkylsulfaten und den Homologen des Chinaldins erhältlichen Ammoniumverbindungen oder auf Gemische dieser Körper untereinander oder mit den entsprechenden Chinolinverbindungen kaustische Alkalien bzw. Erdalkalien einwirken läßt.

No. 158349. (A. 10734.) KL. 22 e.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung neuer, zur optischen Sensibilisierung geeigneter Farbstoffe.

Vom 16. Februar 1904.

Ausgelegt den 13. Oktober 1904. — Erteilt den 9. Januar 1905.

Durch das Patent 142926 ist die Verwendung der von Spalteholz aus Gemengen von Chinaldinalkyljodiden und Chinolinalkyljodiden dargestellten Cyaninfarbstoffe als optische Sensibilisatoren für photographische Platten geschützt worden.

Es sind ferner Verfahren zur Herstellung von Cyaninfarbstoffen unter Verwendung von m- und p-Toluchinaldin- sowie m- und p-Toluchinolinalkylhaloiden und deren Substitutionsprodukten bekannt geworden. Auch diese Sub-

stanzen sollen als optische Sensibilisatoren benutzt werden. Die letztgenannten Farbstoffe sollen die photographische Platte weiter nach Rot hin sensibilisieren als der durch das oben genannte Patent 142926 geschützte, unter dem Namen Äthylrot im Handel befindliche Farbstoff. In der Tat gibt das Orthochrom T des Handels, ein Cyanin aus p-Toluchinaldinjodäthylat und p-Toluchinolinjodäthylat, eine bessere Rotwirkung als das Äthylrot.

Es wurde nun versucht, die bisher unbe-

kannten entsprechenden Verbindungen der Naphthalinreihe darzustellen, um zu erforschen, ob auch diese Substanzen als Sensibilisatoren benutzt werden können und mit welchem Erfolge.

Bei diesen Versuchen hat sich nun die überraschende Tatsache ergeben, daß α -Naphthochinaldinderivate zur Cyaninbildung überhaupt nicht befähigt sind, und daß ferner die α -Naphthochinaldinalkylhaloide mit den Naphthochinolinhaloiden ebenfalls keine Farbstoffe zu liefern vermögen. Cyaninartige Produkte bilden sich vielmehr nur aus den Alkylhaloiden des β -Naphthochinaldins mit den Alkylhaloiden des Chinolins und des m- und p-Toluchinolins; dagegen nicht des o-Toluchinolins; ferner bilden sich Farbstoffe der erwähnten Gruppe aus α - und β -Naphthochinolinalkylhaloiden mit den Alkylhaloiden des Chinaldins und m- und p-Toluchinaldins, während die den beiden letztgenannten Produkten entsprechende Orthoverbindung keinen Farbstoff liefert.

Es hat sich nun gezeigt, daß die wie eben erwähnt hergestellten neuen Farbstoffe außerordentlich gut wirkende Sensibilisatoren sind, deren Lösungen einen weiter nach Rot liegenden Absorptionsstreifen zeigen als die eingangs erwähnten Farbstoffe der Cyaningruppe.

Die Herstellung der neuen Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

Zu einer siedenden Lösung von 7 Teilen β -Naphthochinaldinjodäthylat und 11,8 Teilen Chinolinjodäthylat in 160 Teilen Alkohol werden 2 Teile Ätzkali, in Alkohol gelöst, zugegeben. Die Farbstoffbildung ist nach etwa einer Viertelstunde beendet. Der Farbstoff wird dann nach bekannten Methoden isoliert; er bildet grünlänzende Kristallnadeln.

Der Farbstoff sensibilisiert photographische Platten bis fast zur Linie B des Spektrums, während Orthochrom T nur bis C sensibilisiert und Äthylrot nur etwa bis D $\frac{1}{2}$ C.

Die Rot- und Orangewirkung des Farbstoffes ist bei ungeschwächter Blauempfindlichkeit bedeutend höher als die von Orthochrom T

und Äthylrot, so daß das Verhältnis der Blau- und Rotwirkung noch mehr zugunsten der letzteren verschoben ist als bei Orthochrom T und Äthylrot.

Beispiel 2.

Eine siedende Lösung von 7 g β -Naphthochinaldinjodäthylat und 12,5 g p-Toluchinolinjodäthylat in 160 ccm Alkohol werden mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Ätzkali einige Zeit erhitzt. Der durch Fällen der alkoholischen Lösung mittelst Wasser oder Äther gereinigte Farbstoff kristallisiert in grünlänzenden Kristallen. Seine Lösung ist blauviolett, sein Sensibilisierungsvermögen reicht ebensoweit wie das des Farbstoffes nach Beispiel 1.

Beispiel 3.

6,7 g β -Naphthochinolinjodäthylat und 3 g Chinaldinjodäthylat werden in 100 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g Ätzkali in alkoholischer Lösung gekocht. Der bei Wasserezusatz in harziger Form ausfallende Farbstoff wird in Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt. Seine Lösung in Alkohol ist ebenfalls blauviolett; er konnte bisher noch nicht kristallisiert erhalten werden.

Noch mit intensiver Gelbscheibe gestatten mit diesen Farbstoffen gebadete Platten kurze Momentaufnahmen. Für Dreifarbenaufnahmen ist die Verkürzung der Expositionszeit bei der Rotaufnahme verbunden mit der hohen Allgemeinempfindlichkeit von größter Wichtigkeit.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung neuer, zur optischen Sensibilisierung geeigneter Farbstoffe, darin bestehend, daß man β -Naphthochinaldinalkylhaloide mit den Alkylhaloiden der Benzochinoline bzw. α - oder β -Naphthochinolinalkylhaloide mit den Alkylhaloiden der Benzochinaldine der Cyaninsynthese unterwirft, unter Ausschluß jedoch der Anwendung von o-Toluchinolin- bzw. o-Toluchinaldinalkylhaloiden oder von Substitutionsprodukten derselben.

PATENTANMELDUNG F. 18298. KL. 22 e. DR. P. TH. FRITZSCHE IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierenden Farbstoffen der Cyaninreihe.

Vom 14. Dezember 1903.

Zurückgezogen März 1905.

Ausgelegt den 20. Oktober 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von sensibilisierenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man ein Gemenge von Chinolinhalogenalkylen bzw. Toluchinolinhalogen-

alkylen einerseits und Chinolin- bzw. Toluchinolinalkylen, welche gleichzeitig je ein Alkyl an der zweiten und dritten Stelle des Pyridinringes enthalten, andererseits mit Alkali behandelt.

Azofarbstoffe.

Der Übersichtlichkeit halber, zugleich auch im Einklang mit der beabsichtigten Verwendung der neu dargestellten Azofarbstoffe, sind die Patente dieses Gebietes, wie schon früher, nicht nach chemischen, sondern nach praktisch färberischen Gesichtspunkten in verschiedene Gruppen geteilt. Sie gliedern sich in:

- I. Azofarbstoffe für Wolle:
 - a) saure Wollfarbstoffe,
 - b) beizenziehende resp. nachchromierbare Wollfarbstoffe.
- II. Direktziehende Azofarbstoffe für Baumwolle.
- III. Azofarbstoffe, die zur Herstellung von Farblacken geeignet sind (resp. auf der Faser erzeugt werden können).

Bei den einzelnen Gruppen lassen sich einige weitere Unterabteilungen unterscheiden.

Der einzige Repräsentant der basischen Azofarbstoffe ist die im D. R. P. 181783 beschriebene Kombination von Aminobenzimidazol $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$ und Phenylmethylpyrazolon, die auf tannierten vegetabilischen Fasern ein klares, lichtehtes Gelb färbt; aber auch die direktfärbenden **sauren Wollfarbstoffe** sind nur spärlich vertreten, da die Auswahl unter den notwendigerweise billigen Ausgangskomponenten immer geringer wird. Hier interessierten namentlich Farbstoffe mit reingelber bis grünstichgelber Nuance, durch die die Farbenskala der bisherigen Azokombinationen etwas erweitert werden konnte. Erzielt wird dieses Resultat durch Verwendung folgender leicht zugänglicher Verbindungen als zweiter Komponenten: Phenylmethylpyrazolon, α Methylindol, 2·6-Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfosäure (D. R. P. 165502), 2·6-Diamino-1·4-dichlorbenzol (D. R. P. 177623), die mit einfacheren aromatischen Aminosulfosäuren wie m-Xylidinsulfosäure (D. R. P. 175290, 176954 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) oder Benzidin-m-disulfosäure (D. R. P. 160674, 160675, 163141, 163142, 164990 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) gekuppelt werden.

Rote Wollfarbstoffe von gutem Egalisierungsvermögen sind nach D. R. P. 176640 181782 der Badischen Anilin- und Sodafabrik die sauren Azoderivate des Monoalkyl-1·4-dioxynaphthalins.

Blaue Aminoazofarbstoffe, vom Typus des Viktoriavioletts, aber von blauerer Nuance, werden nach D. R. P. 160281 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) aus p-Nitranilin usw. und Chlorchromotropsäure erhalten; die analogen Produkte des D. R. P. 169826 der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation aus Methoxy-p-phenylen(toluylen)diamin und 2·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure färben aus saurem Bade blauschwarz, desgleichen die von Nitro-p-phenyldiamin und Aminonaphtholsulfosäuren

derivierenden Kombinationen des D. R. P. 172168 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Die Farbstoffe aus Nitroaminophenolsulfo- resp. -karbonsäure + 2 · 3-Oxynaphthoesäure (D. R. P. 171904, 172983 Chemische Fabrik Griesheim-Elektron) sollen als saure Wollfarbstoffe (nicht als Beizenfarbstoffe) Verwendung finden; sie färben indigoblaue Töne.

Für die Darstellung schwarzer Azofarbstoffe haben sich die arylierten Perinaphthalinderivate — namentlich Phenyl(Tolyl)1·8-aminonaphtholsulfosäuren —, die durch D. R. P. 170630, 181929 S. 168 sehr bequem zugänglich geworden sind, in Kombination mit Nitraminen als sehr brauchbar erwiesen. Vergl. hierüber D. R. P. 179829 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

Weitaus umfangreicher ist auch diesmal die Gruppe der **nachchromierbaren Azofarbstoffe** für Wolle, die von der Farbenindustrie fortgesetzt sehr eingehend bearbeitet wurde (vergl. B. VI, S. 836; B. VII, S. 351), und zwar handelt es sich bei den hier neu beschriebenen Verbindungen gegenwärtig fast ausnahmslos um Azoderivate von o-Aminophenolen, die fast durchgängig die, nach den bisherigen Erfahrungen schon mit großer Sicherheit vorherzusagende Eigenschaft besitzen, mit Chromoxyd schwer zersetzliche (komplexe) Lacke von intensiverer Färbung zu liefern. Diese Lacke werden färberisch fast stets in der Weise auf der Faser erzeugt, daß man die Farbstoffe zunächst sauer ausfärbt und dann mit Bichromat, seltener mit Fluorchrom, nachbehandelt. Da beide Chrompräparate fast die gleiche Wirkung ausüben, indem sie die zunächst alkaliunechte Färbung in eine wesentlich intensivere alkaliechte umwandeln, ist wohl in den meisten Fällen ein oxydierender Einfluß des Chromats auf den Farbstoff kaum anzunehmen.

Die Nuance der nachchromierten Färbung variiert naturgemäß mit der Natur der Komponenten des betr. o-Oxyazofarbstoffes. Verwendet man o-Aminophenole resp. deren Sulfosäuren in Kombination mit aliphatischen Diketoverbindungen (Acetessigester usw.), so resultieren gelbe Farbstoffe (D. R. P. 158148, 160040, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning); gelbbraune bis braune Farbstoffe werden in gleicher Weise aus m-Aminophenolen, m-Oxydiphenylamin und m-Diaminen erhalten. Für die Erzielung intensiverer, namentlich schwarzer und blauer Töne reicht jedoch o-Aminophenol als allein wirksame Komponente nicht aus. Wie schon früher konstatiert werden konnte, sind hierfür Substitutionsderivate erforderlich, unter denen sich namentlich die verschiedenen isomeren Nitro-, Chlor-, Amino- resp. Acet(Benzoyl)amino-o-aminophenole resp. deren Sulfo- und Karbonsäuren als brauchbar erwiesen haben. Von derartigen Verbindungen sind auch neuerdings wieder ad hoc verschiedene Isomere neu dargestellt und teils in eigenen Patenten (vergl. S. 133—139), teils in den nachstehend zusammengestellten beschrieben. Die damit erzielbaren Resultate sind z. T. sehr gut; leider vertragen jedoch, namentlich die schwarzen Chromierfarbstoffe, keine irgendwie höheren Herstellungskosten, so daß alle etwas umständlicher darzustellenden o-Aminophenolderivate aus pekuniären Rücksichten ausgeschlossen sind. Die Farbstoffe dieser Zusammensetzung, als deren wichtigste Repräsentanten Säurealizarinschwarz SE und RO aus o·o-Diaminophenolsulfosäure und o-Nitro-o-aminophenolsulfosäure + 2 resp. 1. Mol. β -Naphthol hervorzuheben wären, sind als zweite Unterabteilung dieser Gruppe für sich vereinigt.

In einer dritten Unterabteilung sind diejenigen schwarzen Chromierungsfarbstoffe zusammengestellt, welche außer dem o-Aminophenol noch eine zweite gleichfalls chromierbare Komponente enthalten. In diesem Falle genügt dann meist schon nicht substituierte o-Aminophenolsulfosäure, um blaue oder schwarze Töne zu erzielen und zwar in Kombination mit verschiedenen Dioxy- und Aminooxynaphthalinderivaten, unter denen sich das 1·5-Dioxynaphthalin in Kombination mit o-Aminophenolsulfosäure bisher als das brauchbarste erwiesen hat. (Diamantschwarz PV der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.; vergl. D. R. P. 157786 B. VII, S. 411). Weniger befriedigende Resultate liefern die isomeren 2·6- und 1·7-Dioxynaphthaline und die Aminonaphthole

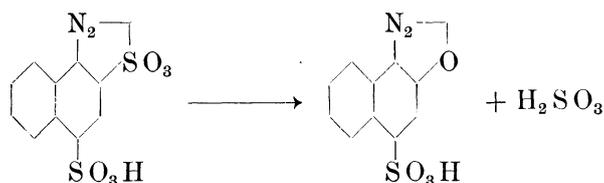
1·5, 1·7 und 2·6. Vergl. hierüber die D. R. P. 164317, 164318, 164319, 165516, 166768, 174557, 180481.

Blaue chromierbare Azofarbstoffe wurden erhalten aus o-Amino- resp. Chlor-o-aminophenol(sulfosäure) und 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure (Chromotropsäure) und 1·8-Chlornaphthol-3·6-disulfosäure, für deren Darstellung von verschiedener Seite (namentlich von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning vergl. die Zusammenstellung am Schluß dieses Abschnittes) Vorschriften ausgearbeitet wurden. Die üblichen Kupplungsmethoden liefern hier keine brauchbaren Ausbeuten, können jedoch durch einige Modifikationen in befriedigender Weise verbessert werden, z. B. durch Vornahme der Kombination bei Gegenwart starker Alkalien, von Erdalkali (D. R. P. 168610, 178304, 175827), von Zinkoxyd (D. R. P. 188819), andererseits auch von Essigsäure (D. R. P. 172457, 173429); vermutlich kommt es wesentlich auch auf die Konzentrationsverhältnisse bei der Kupplung an.

Als weitere Naphthalinderivate, die mit ähnlichem Endresultat neuerdings mit o-Aminophenolen kombiniert wurden, wären im Anschluß an obige zu nennen: Benzol-(Toluol)sulfo-1·8-aminonaphtholsulfosäuren (D. R. P. 156157, Badische Anilin- und Sodafabrik), Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäuren (D. R. P. 175625, Chemische Fabrik vorm. Sandoz), Aryl-2·5-aminonaphtholsulfosäuren (Pat.anm. F. 21052, Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Beim Nachchromieren violett bis blau werdende Nuancen erhält man mittelst Äthyl- α -naphthylamin (D. R. P. 163054, J. R. Geigy & Co.), grüne aus Anthrol (D. R. P. 164989, Badische Anilin- und Sodafabrik), grün- bis violett-schwarze aus α -Naphthol-2-sulfosäure (Kalle & Co., D. R. P. 167203).

Eine weitere Ausdehnung erfuhr das Gebiet der nachchromierbaren Azofarbstoffe schon vor mehreren Jahren durch Ersatz der o-Aminophenolderivate durch o-Aminonaphthole resp. deren Sulfosäuren, deren Wirksamkeit nach den zahlreichen Erfahrungen in der Benzolreihe mit Sicherheit erwartet werden kann. Der erste Vertreter derartiger o-Oxy-naphthalinazofarbstoffe war das Anthrazenchromschwarz von L. Cassella & Co. aus diazotierter 2·3-Aminonaphtholsulfosäure + 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure (D. R. P. 109932 B. V, S. 521); trotz der vorzüglichen Echtheitseigenschaften dieses Farbstoffes hat der weitere Ausbau dieser Gruppe auffallend lange Zeit beansprucht, weil die Beschaffung der Diazoverbindungen der isomeren 1·2 und 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren anfänglich große Schwierigkeiten bereitete.

Auf ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentiertes Verfahren zur Darstellung von o-Oxydiazonaphthalinderivaten konnte schon früher hingewiesen werden (B. VII, S. 351). Mehr noch als in der Benzolreihe macht sich bei Naphthalinverbindungen der lockernde Einfluß geltend, den Diazoniumgruppen auf o-ständige Substituenten ausüben, so daß dieselben verhältnismäßig leicht gegen o-Hydroxyl ausgetauscht werden können. Von o-substituierten Naphthylaminen, die sich auf diesem Wege ziemlich glatt in o-Oxydiazonaphthaline umwandeln lassen, kommen in Betracht o-Chlorderivate der Naphthylaminsulfosäuren (vergl. B. VII, S. 400—402) oder o-p-Dichlornaphthylaminsulfosäuren (D. R. P. 163053), die aber technisch kaum zu beschaffen sein dürften — und namentlich Naphthylamin-o-sulfosäuren. Bei Einwirkung von Alkalien oder (schwach) alkalisch wirkenden Salzen (Acetat usw.) auf ihre Diazoverbindungen entstehen gleichfalls o-Diazonaphtholsulfosäuren, indem die Sulfogruppe in Form von schwefliger Säure abgespalten wird.



Der störende Einfluß, den letztere auf die Reaktion, wie namentlich auf die nachherige Kupplung zu Azofarbstoffen ausübt, kann durch gleichzeitigen Zusatz eines Oxydationsmittels (für SO_2) behoben werden (vergl. D. R. P. 160536, 162009).

Glatter als nach dieser Methode, nach der überdies die Oxydiazoverbindungen in einer für die Kupplung ungünstigen Verdünnung erhalten werden, gelingt die Darstellung derselben durch direkte Diazotierung der verschiedenen (aus *o*-Nitrosonaphtholen und Bisulfit leicht zugänglichen) *o*-Aminonaphtholsulfosäuren. Daß dieser Weg nicht schon früher beschritten wurde, liegt an den verschiedenen nicht ganz korrekten Literaturangaben, nach denen salpetrige Säure auf die Verbindungen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Naphthochinonsulfosäure oxydierend einwirken sollte. Dies trifft jedoch nur für bestimmte Bedingungen (Anwesenheit freier Mineralsäuren) zu und vermutlich haben auch verschiedene Forscher schon die Diazoverbindungen in Händen gehabt, sie aber wegen ihres geringen Kupplungsvermögens nicht als solche erkannt. Diazotiert man jedoch bei Abwesenheit freier Mineralsäuren (D. R. P. 155083 B. VII, S. 405), besser noch unter Zusatz von Kupfer- und Eisensalzen (J. R. Geigy & Co., D. R. P. 171024, 172446), die hier eine katalytische Wirkung auszuüben scheinen, so verläuft die Umsetzung fast quantitativ. Eine andere Diazotierungsmethode basiert auf der Einwirkung von leicht dissoziierbaren Metallnitriten, wie Zink-, Nickel- oder Quecksilbernitrit (vergl. Kalle & Co., D. R. P. 175593, 178621, 178936). Die Diazotierung wird in der Weise vorgenommen, daß man Natriumnitrit bei Gegenwart der molekularen Mengen der wasserlöslichen Salze dieser Metalle einwirken läßt. Dieselben scheinen mit den Diazoverbindungen komplexe Verbindungen einzugehen. Diese Metallsalze lassen sich nach D. R. P. 189179 (Badische Anilin- und Sodafabrik) auch durch Kochsalz, Salmiak, Magnesiumsulfat usw. ersetzen. Eine glatte Diazotierung gelingt bei *o*-Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren sogar bei Gegenwart von freier Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen (Kalle & Co., D. R. P. 184477).

Fertig gebildet zeichnen sich die *o*-Oxydiazonaphthaline (resp. deren innere Anhydride) durch eine große Beständigkeit aus; sie lassen sich ohne Zersetzung mit Salpeterschwefelsäure nitrieren (J. R. Geigy & Co., D. R. P. 164665, Kalle & Co., D. R. P. 176619), durch rauchende Schwefelsäure sulfurieren (Kalle & Co., D. R. P. 176618, 176620). Ihr Kupplungsvermögen ist (wohl infolge ihrer Anhydridnatur) nicht sehr groß, unter den gewöhnlichen Bedingungen vereinigen sie sich glatt nur mit sehr kombinationsfähigen Verbindungen (wie Resorcin D. R. P. 155083 B. V, S. 405); bei allen anderen Komponenten, β -Naphthol usw., ist zur glatten Farbstoffbildung möglichst große Konzentration und höhere Temperatur (30—40°) erforderlich, was zum ersten Mal in der Beschreibung des D. R. P. 188645 zum Ausdruck gebracht wurde. Leichter und vollständiger verläuft die Kuppelung mit den Zinkverbindungen der Diazokörper. Die entstehenden *o*-Oxynaphthalinazoderivate zeigen die typischen Eigenschaften der entsprechenden Benzolderivate; sie sind als solche alkaliunecht, färben meist rotbraun bis braunviolett und liefern beim Nachchromieren sehr echte schwarze Töne von verschiedener Nuance.

Der am bequemsten zugängliche Farbstoff dieser Gruppe aus 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure und β -Naphthol zeigt eigentümliche Löslichkeitserscheinungen, welche seine färberische Verwendung beeinträchtigen. Vergl. hierüber D. R. P. 173011, 176227, 177925.

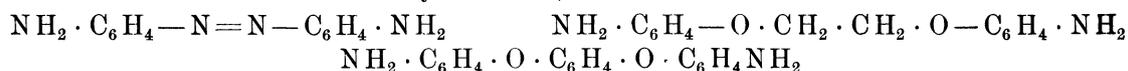
Von nachchromierbaren *o*-Oxy-Disazofarbstoffen sind diesmal nur wenige zu verzeichnen. Die früher in großer Zahl dargestellten sekundären Disazoderivate haben sich fast durchgängig weniger widerstandsfähig erwiesen als die Monoazoderivate. Von primären Azofarbstoffen sei auf die Derivate der 2·4-Diaminophenol(sulfosäure) hingewiesen (D. R. P. 168299 Gesellschaft für chemische Industrie, 156828 Badische Anilin- und Sodafabrik), die aber vor denen der 2·6-Diaminophenolsulfosäure keine Vorzüge zu besitzen scheinen.

Baumwollazofarbstoffe.

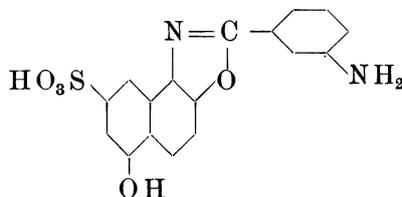
Von den im Vergleich zu früheren Perioden wenig zahlreichen neu dargestellten Baumwollazofarbstoffen gehören nur noch ganz wenige der ältesten Kategorie dieser Gruppe an, die Benzidin, p-Phenyl- oder Naphthylendiamin als integrierenden Bestandteil enthält. Die billigen Kombinationsmöglichkeiten mit den gegenwärtig disponiblen Komponenten scheinen hier erschöpft zu sein, und es ist nur eine geringe Nachlese zu verzeichnen.

Zu nennen sind hier ein roter Diazofarbstoff aus Benzidin und H-Säure (Pat.anm. O. 4184, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), ein blauer Diazotierfarbstoff aus β -Naphthylamin-4.8-disulfosäure \rightarrow α -Naphthylamin \rightarrow Cleve-Säure \rightarrow p-Xylidin (L. Cassella & Co., D. R. P. 163321) und einige schwarze Polyazofarbstoffe (D. R. P. 180147, 161720, Pat.anm. K. 24886, A. 9323), bei welchen die Fähigkeit einiger Aminonaphtholsulfosäuren mit 2 Mol. verschiedener Diazoverbindungen zu kuppeln, zur Darstellung komplizierter p-Phenylendiamindisazoderivate fruktifiziert wurden.

Bei der Mehrzahl der neuen Baumwollfarbstoffe bildet vielmehr die 2.5-Aminonaphtholsulfosäure, deren alkalisch kombinierte Azoderivate bekanntlich die mehr oder weniger ausgeprägte Eigenschaft besitzen, auf Baumwolle zu ziehen, resp. deren Derivate, den integrierenden Bestandteil. Dies gilt von den Kombinationen der Tetrazoverbindungen aus m.m-Diaminoazo- und -azoxybenzol (D. R. P. 169732 Gesellschaft für chemische Industrie) und p.p-Diaminodiphenyläthyläther resp. Hydrochinon-p.p-diaminodiphenyläther (D. R. P. 177178, 178803 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).



mit 2.5-Aminonaphtholsulfosäuren, die sich teilweise auf der Faser diazotieren und entwickeln lassen. Die hierbei eintretende färberisch unbequeme Nuancenverschiebung (rot-orange \rightarrow blaurot — bordeaux) kann vermieden werden, wenn man die diazotierbare Aminogruppe vom Naphthalinkern des Farbstoffes in einen Seitenkomplex verlegt. Diese Methode wurde zuerst von der Gesellschaft für chemische Industrie zur Darstellung der sog. Rosanthrene (vergl. B. VII, S. 353, D. R. P. 151017, B. VII, S. 439) aus Aminoaryl-2.5-aminonaphtholsulfosäuren benutzt, doch lassen sich auch andere Derivate der Aminonaphtholsäure mit einer externen Aminogruppe in der gleichen Weise verwerten und eine Anzahl solcher ad hoc dargestellter Verbindungen sind in eigenen Patenten beschrieben. (Vergl. Zwischenprodukte: Einleitung S. 7.) Zu ihnen ist auch das von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. im D. R. P. 165102 beschriebene Derivat der 2.5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure von der Konstitution:



zu zählen. Die aus verschiedenen Diazoverbindungen in alkalischer Kombination mit diesen Verbindungen entstehenden Azofarbstoffe färben Baumwolle direkt in gelb- bis bordeauxroten Nuancen; die Färbungen lassen sich ohne wesentliche Nuancenverschiebung durch Diazotieren und Entwickeln auf der Faser (mit β -Naphthol) waschechter machen.

Azofarbstoffe, die zur Verwendung für Farblacke geeignet sind.

Die Eigenschaften, welche den Wert dieser Farbstoffe bedingen — Lebhaftigkeit der Nuance (gelb- bis blaurot bevorzugt), Lichtechtheit und die Fähigkeit, falls die Verbindungen nicht an sich wasserunlöslich sind, mit Tonerde-, Kalk-, Barytsalzen usw. un-

lösliche fein verteilte Niederschläge zu geben — sind, soweit sich bis jetzt übersehen läßt (vergl. D. R. P. 160788 ff.) kaum konstitutiver Natur. Man ist deshalb im wesentlichen auf ein empirisches Herumprobieren angewiesen, und in dieser Gruppe finden sich Farbstoffe von sehr heterogener Zusammensetzung. Zur Übersicht des neu vorliegenden Materials dürfte die tabellarische Zusammenstellung am Schluß dieses Abschnittes genügen.

Saure (und basische) Azofarbstoffe für Wolle.

- D. R. P. 181783. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung eines gelben, basischen Farbstoffes aus Aminobenzimidazolen und Phenylmethylpyrazolon.
- D. R. P. 160674. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
160675. } gelber symmetrischer und gemischter Disazofarbstoffe aus
163141. } Benzidin(Tolidin)-m-disulfosäure und Phenylmethylpyra-
163142. } zolon, Methylindol (Nitro-m-phenylendiamin, β -Naphthol).
164990. }
175290. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
176954. } gelber Säurefarbstoffe aus m-Xylidinsulfosäure und Phenyl-
pyrazolonderivate.
165502. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung gelber Säure-
farbstoffe aus Diazoverbindungen (Sulfanilsäure) und 2·6-
Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfosäure.
177623. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
gelber Säurefarbstoffe aus Diazoverbindungen (Anilin-, Naphthyl-
aminsulfosäuren) und 2·6-Diamino-1·4-dichlorbenzol.
176640. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von roten
181782. } Alkyloxyazofarbstoffen aus 1·4-Methoxynaphthol resp. durch
Alkylieren von Oxyazofarbstoffen.
160281. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
blauer Säurefarbstoffe aus p-Nitranilin usw. und Chlorchromo-
tropsäure.
169826. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
blauschwarzer Monoazofarbstoffe aus Methoxy-p-phenylen-
(toluylendiamin und 2·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure.
179829. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
172168. } schwarzer Säurefarbstoffe aus p-Nitranilin usw. und 1·8-Aryl-
aminonaphtholsulfosäuren, sowie aus Nitro-p-phenylendiamin
und 1·8-Dioxy(Aminoxy)naphthalinsulfosäuren.
171904. } Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Darstellung blauer
172983. } Säurefarbstoffe aus o-Nitro-o-Aminophenol-p-sulfosäure resp. -kar-
bonsäure, resp. Dichlor-p-phenylendiamin und Chromotropsäure.
- Pat.anm. C. 4294.*

Nachchromierbare o-Oxyazofarbstoffe (gelbe und braune) aus o-Aminophenolen.

- D. R. P. 158148. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
160040. } gelber Farbstoffe aus o-Aminosalizylsäure resp. o-Aminophenol-
sulfosäuren und β -Diketoverbindungen (Acetessigester usw.)
174106. Wülfig Dahl & Co. Darstellung gelbbrauner Farbstoffe aus
Diazoverbindungen und o-Nitro- resp. o-Acetaminophenol mit
nachträglicher Reduktion resp. Verseifung.
157495. } Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Darstellung gelb-
173248. } brauner Farbstoffe aus heteronuclearen Aminonaphtholsulfosäuren
und m-Aminophenol resp. m-Oxydiphenylamin.

169579. Société anon. des matières colorantes de St. Denis. Darstellung gelber bis dunkelbrauner Farbstoffe aus o-Aminophenolen und m-Aminophenol.
163645. Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. Darstellung brauner Farbstoffe aus o-Aminophenolen und m-Diaminodiphenylaminderivaten.
158149. K. Oehler. Darstellung bordeauxroter Farbstoffe aus o,o-Nitroaminophenol-p-sulfosäure und Kresotinsäuren.

Nachchromierbare o-Oxyazofarbstoffe (schwarze) aus Nitro-, Chlor- usw. o-Aminophenolen.

- D. R. P. 167640. } L. Cassella & Co. Darstellung chromierbarer Azofarbstoffe aus
179224. } o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol.
156564. }
167257. } Dieselben. Darstellung chromierbarer Azofarbstoffe aus o-Amino-
162069. } p(o)-Acetyl(benzoyl, äthyl)aminophenol-p-(o)-sulfo- resp. -karbon-
177622. } säuren.
167258. }
170819. }
167143. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
167933. } chromierbarer Azofarbstoffe aus 2-Amino-5-nitrophenol und
2-3- resp. 1-5-Aminonaphtholsulfosäuren.
172643. } Dieselbe. Darstellung chromierbarer o-Oxy-Azofarbstoffe, die sich
172731. } von o-p-Diaminophenol(kresol)(sulfosäuren) ableiten.
172732. }
182853. } Kalle & Co. Darstellung eines chromierbaren Azofarbstoffes aus
o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure und nachheriger Reduktion.
168857. } Dieselben. Darstellung chromierbarer Azofarbstoffe aus Nitro-o-
Pat.anm. K. 24903.* } amino-p-kresolsulfosäure resp. o-Amino m-chlorphenolsulfosäure.
F. 21056. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
nachchromierbarer Farbstoffe aus 2-Amino-4-chlor-5-nitrophenol.

Nachchromierbare o-Oxyazofarbstoffe (schwarze und blaue) aus o-Aminophenolen und Dioxy(Aminooxy)naphthalinen.

164317. }
164318. }
164319. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
165516. } nachchromierbarer Azofarbstoffe aus o-Aminophenolsulfosäure
166768. } und 2-6, 1-7-Dioxy- und Aminooxynaphthalin, 1-5-Dioxy-
174557. } naphthalinsulfosäure resp. 1-5-Aminonaphthol.
180481. }
167333. }
174789. }
168610. }
175827. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
184689. } nachchromierbarer Monoazofarbstoffe aus o-Aminophenol(kresol,
178304. } -chlorphenol) und 1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure unter
188819. } verschiedenen Kombinationsbedingungen.
- Pat.anm. F. 21397. }
21151. }
21581. }

- D. R. P. 172457. } Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Kombination von
 173249. } o-Amino(p-chlor-)phenol mit 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure.
 174905. }
 177624. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Kombination
 181124. } von o-Aminophenolen mit 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren.
 167203. } Kalle & Co. Kombination von o-Aminophenolen mit 1·2- α -Naphthol-
 sulfosäure.
 156157. Badische Anilin- und Sodafabrik. Kombination von Pikramin-
 säure mit 1·8-Arylsulfaminonaphthol-5-sulfosäure.
 186655. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Kombination
 von Nitro(Chlor)-o-aminophenolen mit 2·5-Arylamionaphthol-
 7-sulfosäure.
 163054. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co.
 Kombination von o-Aminophenolsulfosäuren mit Äthyl- α -naphthyl-
 amin.
 175625. Chemische Fabrik vorm. Sandoz. Darstellung nachchromier-
 barer Monoazofarbstoffe aus o-Aminonitro- und -chlorphenolen
 und α -Arylnaphthylamin-8-sulfosäuren.
 164989. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung nachchromier-
 barer (grüner) Monoazofarbstoffe aus o-Aminophenolen(naph-
 tholen) und Anthrol.

o-Oxydisazofarbstoffe.

166980. } Kalle & Co. Darstellung eines braunen Beizenfarbstoffes aus
 Pat.anm. K. 25254.* } Nitrobenzidin, Salizylsäure und α -Naphthol-2-sulfosäure resp.
 aus Diaminophenolsulfosäure und β -Naphthol.
 Pat.anm. B. 28391.* } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Diazo-
 farbstoffen aus o·o-Diaminophenol-p-sulfosäure.
 D. R. P. 168299. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung pri-
 märer Diazofarbstoffe aus 2·4-Diaminophenol.
 156828. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Diazo-
 derivaten der 2·4-Diaminophenol-6-sulfosäure aus m-Diamino-
 chlorbenzolsulfosäure.
 158147. K. Oehler. Darstellung nachchromierbarer primärer Disazoderivate
 der 2·5-Aminonaphthol-3·7-disulfosäure.
 165575. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 einer Bisulfitverbindung von Säurealizarinschwarz.
 166351. } Dieselben. Färbeverfahren für Chromierungszofarbstoffe.
 167561. }

Nachchromierbare o-Oxyazofarbstoffe aus o-Aminonaphtholen.

171024. } Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co.
 172446. } Diazotierung von 1·2- und 2·1-Aminonaphtholen und deren
 164665. } Sulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer- und Eisensalzen und
 Nitrierung von 1·Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure.
 175593. }
 178621. } Kalle & Co. Diazotierung von 1·2- und 2·1-Aminonaphtholsulfo-
 178936. } säuren bei Gegenwart von Zink-, Nickel- oder Quecksilber-
 184477. } salzen und Überführung der Diazonaphtholsulfosäuren in Nitro-
 176618. } und Sulfoderivate.
 176620. }
 176619. }

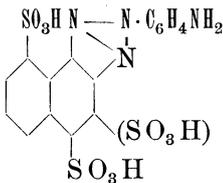
189179. Badische Anilin- und Sodafabrik. Diazotierung von 1.2-Aminonaphtholsulfosäuren mittelst Nitrit und Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen.
163053. }
 156440. } Dieselbe. Darstellung von o-Oxynaphthalinazofarbstoffen aus
 157325. } Naphthylamin-o-chlor- resp. -sulfoderivaten.
 160536. }
 162009. }
182852. }
 165743. } Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co.
 168123. } Darstellung von o-Oxynaphthalinazofarbstoffen aus diazotierten
 181326. } o-Aminonaphtholsulfosäuren.
 183331. }
 173011. }
 176227. }
 177925. }
 169683. }
171667. }
 188645. } Kalle & Co. Darstellung von o-Oxynaphthalinazofarbstoffen aus
 Pat.anm. K. 28082. } diazotierten o-Aminonaphtholsulfosäuren.
 K. 28436. }
 K. 29300. }
 K. 28877. }
- D. R. P. 181714. } Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung von
 Pat.anm. G. 21484. } o-Oxynaphthalinazofarbstoffen aus diazotierten o-Amino(acetyl)-
 naphtholsulfosäuren.
- C. 14352.* } Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Kombination von
 14758.* } o-Diazonaphtholsulfosäuren mit m-Oxydiphenylamin.
- D. R. P. 185277. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Färbeverfahren für
 189211. } o-Oxynaphthalinazofarbstoffe.

Direktfärbende Baumwollazofarbstoffe aus p-Diaminen oder 2.5-Aminonaphthol-7-sulfosäurederivaten.

- Pat.anm. O. 4184. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung eines roten Disazofarbstoffes aus Benzidin und H-Säure.
- D. R. P. 163321. L. Cassella & Co. Darstellung eines blauen Trisazofarbstoffes aus β -Naphthylamin-4·8-disulfosäure + α -Naphthylamin + α -Naphthylamin-6(7)-sulfosäure + p-Xylidin(Amidokresoläther).
180147. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Darstellung schwarzer Polyazofarbstoffe.
161720. }
 Pat.anm. K. 24886.* } Kalle & Co. Darstellung blauer bis schwarzer Polyazofarbstoffe.
 A. 9323.* } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung schwarzer Polyazofarbstoffe.
- D. R. P. 169732. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung diazotierbarer Disazofarbstoffe aus Diaminoazoxybenzol und 2.5-Aminonaphtholsulfosäuren.

	} Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung diazotierbarer Disazofarbstoffe aus p-Diaminodiphenyläther resp. Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther und 2·5-Aminonaphtholsulfosäuren.	
177178. 178803.		
D. R. P.	} Dieselben. Darstellung ohne Nuancenverschiebung diazotierbarer Azofarbstoffe aus Diazoverbindungen + Aminophenyl-1·2-Naphthoxazol-, 1·2-Naphthothiazol- resp. 1·2-Naphthimidazol-5-oxy-sulfosäuren.	
		165102. 166903. 172319.
		175666.
Pat.anm. C. 14045.	} L. Cassella & Co. Darstellung von diazotierbaren Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und den Kondensationsprodukten aus Benzaldehydazoderivaten und 1·2-Diamino-5-naphtholsulfosäure.	

Zur Darstellung von Farblacken geeignete Azofarbstoffe.

		Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation	D. R. P. 170477 170513 174548 167468	 <p>Aminophenyl-naphthyl-triazolsulfosäuren</p>	β -Naphthol, R-Salz	rot
	Pat.anm. A. 11471 11586	} o-Aminophenyl-äther(sulfosäure)	β -Naphthol, R-Salz	blaurot
	D. R. P. 180301 186257			
	A. 10731	o-Chlor-p-anisidin	R-Salz	blaurot
	A. 10954* 11161*	} Benzol-(Naphthalin)-o-amino-sulfosäuren	Monoalkyl- resp. Sulfoaryläther des 2·7-Dioxynaphthalins	blaurot
	Badische Anilin- und Sodafabrik			
	162636 162635 160788 161922	} p-Chloranilin, 3·4-Dichloranilin(sulfosäure), 3·4·6-Trichloranilin,	β -Naphthol, R-Salz	rot
	B. 36632* 162117 175378 175396			
	156352 161277	} Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe	Nitro-m-phenyl-toluyldiamin(sulfosäuren)	gelb bis orange

		Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
Badische Anilin- und Sodafabrik	156156	o-Aminophenyläther-p-sulfosäure	β -Naphthol	rot
	165327	Anilin-, Naphthylamin- usw. sulfosäuren	α - γ -Dioxychinolin	gelb bis rotorange
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	157508	2-Naphthylamin-3-6-disulfosäure	R-Säure	rot
	160172	Chloranilin, β -Naphthylaminsulfosäuren usw.	1-8-Äthoxynaphthol-3-6-disulfosäure	rot
	180089	Sulfanilsäure usw.	1-8-Benzoylamino-naphthol-3-6-disulfosäure	gelb bis blaurot
	161151*	Aminoanthrachinon-sulfosäuren	R-Säure	gelb bis blaurot
	167497	o-Anisidin, o-Toluidin	1-5-Naphtholsulfosäure	rot
	175217	Benzidinsulfondi-sulfosäure	Phenylmethyl-pyrazolon	rotorange
	F. 18438*	p-Chloranilin	β -Naphthol-3-6-8-trisulfosäure	rotorange
	F. 20265	m-Nitro-p-toluidin	β -Naphthol	rot
	F. 17636	Anilin- usw. o-sulfosäuren	Naphtholsulfosäuren	orange bis blaurot
	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	163055	Dichloranilin-homo-sulfosäure	R-Säure
165823		Dichloranilinsulfosäure	β -Naphthol	rot
161424		} aromatische Amine	{ α -Naphthol-4-8-disulfosäure β -Naphthol-2-7-disulfosäure	rot
F. 20004				
169086		Diaminodixylyl-methan	R-Säure	blaurot
175828		Anthranilsäure	β -Naphthol-6-sulfosäure	rot
163644		} 2-Aminonaphthyl-methansulfosäure, aromatische Amine	{ 2-3-Oxynaphthoesäure	rot
F. 19188 19495				
19118*	2-Naphthylamin-1-sulfosäure	β -Naphthol	rot	

		Diazoverbindung von	Kombiniert mit	Nuance
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brü- ning	18913*	aromatische Amine	Phenylmethyl- pyrazolon	orange
	F. 18343*	p-Nitranilin	β -Naphthol + β -Naph- thol-7-sulfosäure	rot
	F. 21603	o-Nitranilin	β -Naphthol	orange
	F. 20492	4-Nitro-2-toluidin	R-Säure	blaurot
	F. 18799	4-Nitro-2-toluidin + Formaldehyd	—	gelborange
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron	O. 4818	3-Nitro-4-toluidin	R-Säure	rot
Kalle & Co.	162180	β -Naphthylamin-6·8- di(tri)sulfosäure	R-Säure	rot
	K. 27989*	p-Nitranilin-o- karbonsäure	R-Säure	rot
Badische Anilin- und Sodafabrik	175630	Zubereitung von Litholrot.		

Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser.

- D. R. P. 181721. L. Cassella & Co. Darstellung eines leicht ätzbaren Bordeaux aus α -Naphthylamin und β -Naphthol + 2 · 7 · β -Naphtholsulfosäure.
162627. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung eines leicht ätzbaren Bordeaux aus m-Aminobenzolazo-m-toluidin und β -Naphthol.
176045. Dieselben. Darstellung eines chlorechten Schwarz aus p-Aminobenzolazo-m-toluidin und β -Naphthol.
- Pat.anm. B. 40699. Basler chemische Fabrik. Herstellung brauner bis schwarzer Disazofarbstoffe auf der Wollfaser durch Diazotieren derselben und Kombination.

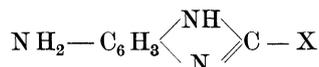
No. 181783. (F. 21689.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.

Vom 26. April 1906.

Ausgelegt den 25. Oktober 1906. — Erteilt den 21. Januar 1907.

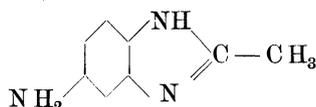
Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Diazoverbindungen von Aminobenzimidazolen der allgemeinen Formel:



(worin X Wasserstoff oder Alkylradikale, wie Methyl, Äthyl usw. bedeuten kann) mit Phenylmethylpyrazolon zu wertvollen basischen Farbstoffen gelangt, welche eine gute Affinität zur tannierten Baumwolle besitzen. Die neuen Farbstoffe sind besonders geeignet zum Färben von Leder, Papier, Stroh und Jute.

Beispiel 1.

17,4 Teile Phenylmethylpyrazolon werden in fein verteilter Form mit kaltem Wasser angeschlämmt, mit 42 Teilen kristallisiertem essigsäuren Natron versetzt und hierzu allmählich unter Umrühren eine Diazolösung zugegeben, welche durch Diazotieren von 14,7 Teilen Aminomethylbenzimidazol (Ber. V., S. 923) der Formel:



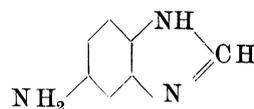
mit Hilfe von 49 Teilen 30 prozentiger Salzsäure und 7 Teilen Natriumnitrit unter Zusatz von 150 Teilen Wasser hergestellt worden war. Nachdem die Kupplung vollendet ist, wird auf etwa 50° erwärmt und nach dem Erkalten die ausgeschiedene Base abfiltriert und ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff heiß ausgesalzen. Derselbe bildet nach dem Trocknen ein gelbes

kristallinisches Pulver, welches sich leicht in Wasser löst.

Er färbt Leder, Papier, Stroh oder Jute in lichtechten klaren gelben Tönen an.

Beispiel 2.

Ersetzt man in Beispiel 1 das dort verwendete Benzimidazol durch 13,3 Teile des Aminobenzimidazols der Formel:



und verfährt sonst wie dort angegeben, so erhält man einen dem in Beispiel 1 beschriebenen ganz ähnlichen gelben Farbstoff.

Das in der Literatur noch nicht beschriebene Aminobenzimidazol der obigen Formel ist dadurch erhältlich, daß man das bekannte Triaminobenzol (1 : 3 : 4) mit einem Überschuß von 90 prozentiger Ameisensäure längere Zeit kocht und die gebildete Formylverbindung des Aminobenzimidazols durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

An Stelle der in obigen Beispielen angegebenen Aminobenzimidazole können auch andere Aminobenzimidazole der obigen Formel, z. B. das in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 10, S. 1692 beschriebene Aminomethylbenzimidazol verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Aminobenzimidazolen oder von deren im heterozyklischen Ring am Kohlenstoff durch Alkyl substituierten Derivaten mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt.

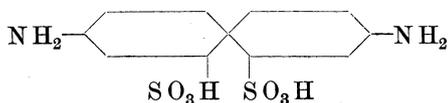
No. 160674. (F. 18844.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle.

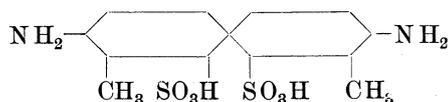
Vom 10. Mai 1904.

Ausgelegt den 26. Januar 1905. — Erteilt den 10. April 1905.

Durch Patent 141354 ist ein Verfahren zur Darstellung wertvoller Monoazofarbstoffe geschützt, welches darin besteht, daß man Diazosulfosäuren mit Methylketol (α -Methylindol) kuppelt. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man an Stelle der dort verwendeten Diazoverbindungen die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidinsulfosäuren der Formeln:



bzw.



mit 2 Molekülen Methylketol kuppelt, man zu gelben Wollfarbstoffen gelangt, die sich durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. Das gleiche Ergebnis wird, wie wir gefunden haben, auch erhalten, wenn man eines der beiden Moleküle des Methylketols durch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ersetzt.

Beispiel 1.

31,4 Teile Benzidindisulfosäure werden in bekannter Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung gießt man darauf unter Kühlung eine Lösung von 28 Teilen Methylketol in 200 Teilen Salzsäure von 20° Bé. und bindet die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat. Die Bildung des Farbstoffs ist nach etwa 12 Stunden beendet. Es wird darauf

durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert und getrocknet. Derselbe färbt Wolle in grünlich gelben Tönen an.

Beispiel 2.

37,2 Teile Tolidindisulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert, zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung 14 Teile Methylketol, gelöst in 100 Teilen Salzsäure (20 Bé.) zugegeben, ein Überschuß von essigsaurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung von 19 Teilen Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure zulaufen und stumpft die Mineralsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun alkalisch gemacht und der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, gelben Tönen an.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Molekülen Methylketol (α -Methylindol) oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Methylketol und 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt.

A. P. 791525 vom 13. März 1905, Witter (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 347376 vom 24. Oktober 1904 (Konvention vom 9. Mai 1904). E. P. 847 vom 16. Januar 1905.

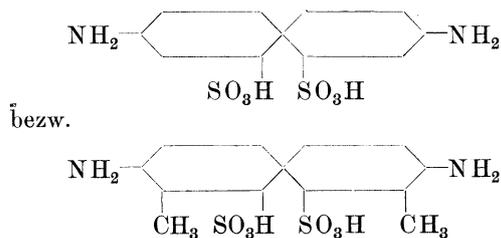
No. 160675. (F. 19102.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle.

Vom 10. Mai 1904.

Ausgelegt den 26. Januar 1905. — Erteilt den 10. April 1905.

Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidindisulfosäuren der Formeln:



mit 2 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu gelben Wollfarbstoffen gelangt, die sich den bekannten analog zusammengesetzten Farbstoffen der Patente 108634 und 138902 gegenüber durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind.

Beispiel:

34,4 Teile Benzidindisulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die so

erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 38 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Kuppelung beendet ist, wird durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Derselbe färbt Wolle gelb.

Der analoge Farbstoff aus der Tolidindisulfosäure färbt ebenfalls Wolle gelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt.

A. P. 791524, 791526 vom 13. März 1905, Witter (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Kombination von Benzidin(Tolidin- usw.)disulfosäure mit je 2 Mol. Phenylmethylpyrazolon resp. Methylketol. Fr. P. 347376 vom 24. Oktober 1904 (Konvention vom 9. Mai 1904). E. P. 23072 vom 26. Oktober 1904.

No. 163141. (F. 19442.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Disazofarbstoffe für Wolle.

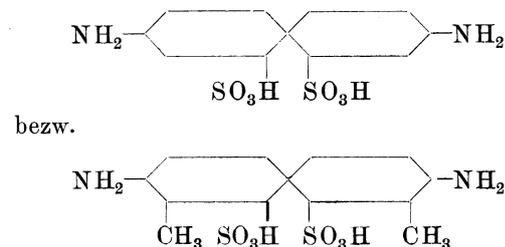
Zusatz zum Patente 160674 vom 10. Mai 1904.

Vom 1. November 1904.

Ausgelegt den 25. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Im Hauptpatent 160674 wurde ein Verfahren zur Darstellung von walkechten Disazofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- oder Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Molekülen Methylketol (α -Methylindol) oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Methylketol (α -Methylindol) und 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man die genannten Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidinsulfosäuren der Formeln:



in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Methylketol (α -Methylindol) und 1 Molekül β -Naphthol

kuppelt, man zu orangefarbenen Wollfarbstoffen gelangt, die sich ebenfalls durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkrecht sind.

Beispiel:

37,2 Teile Tolidindisulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert, zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung 14 Teile Methylketol, gelöst in 100 Teilen Salzsäure (20° Be.), zugegeben, ein Überschuß von essigsäurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung von

14,4 Teilen β -Naphthol in verdünnter Natronlauge zulaufen und macht durch Zusatz von Sodalösung alkalisch. Nach einigen Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, orangen Tönen an.

Der analoge Farbstoff aus der Benzidin-disulfosäure färbt ebenfalls Wolle orange.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patents 160674, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure anstatt mit 2 Molekülen Methylketol (α -Methylindol) hier in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Methylketol (α -Methylindol) mit 1 Molekül β -Naphthol kuppelt.

No. 163142. (F. 19443.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung orangefarbener Disazofarbstoffe für Wolle.

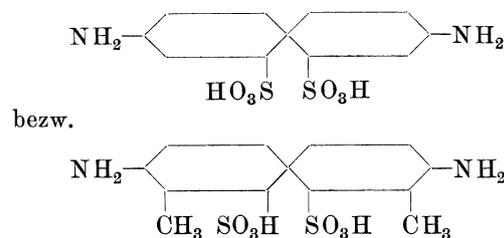
Zusatz zum Patente 160675 vom 10. Mai 1904.

Vom 1. November 1904.

Ausgelegt den 25. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Im Hauptpatent 160675 wurde ein Verfahren zur Darstellung von walkechten Disazofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- oder Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der genannten Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäuren der Formeln:



in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Molekül β -Naphthol zu orangefarbenen Wollstoffen gelangt, die sich ebenfalls durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind.

Beispiel:

34,4 Teile Benzidin-disulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 19 Teilen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist, werden 14,4 Teile β -Naphthol in Natronlauge gelöst zugegeben, mit Sodalösung alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Derselbe färbt Wolle orange.

Der analoge Farbstoff aus der Tolidin-disulfosäure färbt ebenfalls Wolle orange.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patents 160675 zur Darstellung von Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure anstatt mit 2 Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon hier in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und 1 Molekül β -Naphthol kuppelt.

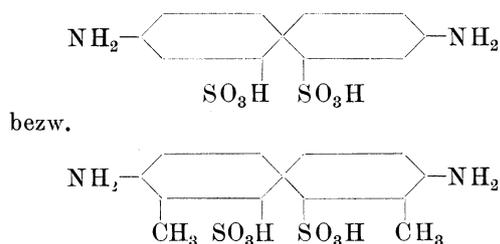
No. 164990. (F. 19523.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle.

Vom 19. November 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Nitro-*m*-phenylendiamin ist bisher zur Darstellung von Wollfarbstoffen nicht verwendet worden. Es wurde nun gefunden, daß man durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidindisulfosäuren der Formeln:



mit 2 Molekülen Nitro-*m*-phenylendiamin zu gelben Wollfarbstoffen gelangt, die sich durch die technisch äußerst wichtige Eigenschaft auszeichnen, daß sie bereits in direkter Färbung gegen weiße Wolle und gegen weiße Baumwolle walkecht sind. Ebenfalls gelbe bis orange Farbstoffe mit denselben wertvollen Eigenschaften werden auch erhalten, wenn man eines der beiden Moleküle des Nitro-*m*-phenylendiamins durch Phenylmethylpyrazolon, Methylketol (α -Methylindol) oder β -Naphthol ersetzt.

Der Farbstoff aus der Benzidindisulfosäure der obigen Formel und 2 Molekülen Nitro-*m*-phenylendiamin unterscheidet sich von dem isomeren unter dem Namen Pyraminorange R im Handel befindlichen rotorangen Baumwollfarbstoff der Patentschrift 80973, der für die Zwecke der Wollfärberei praktisch nicht in Betracht kommt, durch seine wertvolle klare gelbe Nuance.

Beispiel 1.

34,4 Teile Benzidin-*m*-disulfosäure werden in bekannter Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung gießt man darauf unter Kühlung eine Lösung von 30,6 Teilen Nitro-*m*-phenylendiamin in verdünnter Salzsäure und bindet die Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat. Die Bildung des

Farbstoffs ist nach etwa 12 Stunden beendet. Es wird darauf durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert und getrocknet. Derselbe färbt Wolle in grünstichig gelben Tönen an.

Beispiel 2.

34,4 Teile Benzidin-*m*-disulfosäure werden in bekannter Weise durch Zusatz von Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert, zu der so erhaltenen Tetrazoverbindung 15,6 Teile Nitro-*m*-phenylendiamin, gelöst in verdünnter Salzsäure, zugegeben, ein Überschuß von essigsaurem Natrium zugesetzt und gerührt, bis daß die Bildung des Zwischenproduktes beendet ist. Man läßt darauf eine Lösung von 19 Teilen Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure zulaufen und stumpft die Mineralsäure durch Zusatz von essigsaurem Natrium ab. Nach etwa 12 Stunden ist die Kuppelung beendet. Es wird nun alkalisch gemacht und der neue Farbstoff isoliert. Er färbt Wolle in klaren, gelben Tönen an.

Ersetzt man in Beispiel 2 das Phenylmethylpyrazolon durch Methylketol oder β -Naphthol, so erhält man ebenfalls einen gelben bzw. orangen Farbstoff. Analoge Farbstoffe werden aus der Tolidindisulfosäure erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-*m*-disulfosäure mit 2 Molekülen Nitro-*m*-phenylendiamin oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül Nitro-*m*-phenylendiamin und 1 Molekül Phenylmethylpyrazolon, Methylketol (α -Methylindol) oder β -Naphthol kuppelt.

Fr. P. 353816 vom 29. April 1905 (Konvention vom 13. Januar 1905). E. P. 9139 vom 1. Mai 1905.

No. 175290. (F. 20472.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffes.

Vom 4. August 1905.

Ausgelegt den 30. April 1906. — Erteilt den 23. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß ein gelber Monoazofarbstoff, der sich durch eine grünstichige Nuance und durch seine Lichtechtheit auszeichnet, erhalten wird, wenn man diazotierte m-Xylidin-o-sulfosäure



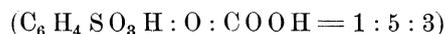
mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäure kombiniert. Dieser neue Farbstoff übertrifft beispielsweise das bekannte Tartrazin in den beiden erwähnten Eigenschaften und ist wertvoll für das Färben von Wolle und die Herstellung von Lacken.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man z. B. wie folgt:

Beispiel:

201 Teile m-Xylidin-o-sulfosäure werden in Soda gelöst, mit 69 Teilen Nitrit und 300 Teilen Salzsäure diazotiert und in eine Lösung

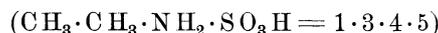
von 284 Teilen Phenylpyrazolonsulfokarbonsäure



und 300 Teilen Soda eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, dann wird der Farbstoff durch Zusatz von Mineralsäure und Kochsalz abgeschieden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der m-Xylidinsulfosäure



mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäure kombiniert.

Fr. P. 371987 vom 6. Februar 1906. E. P. 2622 vom 2. Februar 1906.

No. 176954. (F. 20987.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 175290 vom 4. August 1905.

Vom 6. Dezember 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Im Patent 175290 wurde die Darstellung eines gelben Azofarbstoffes beschrieben, welche in der Kombination der diazotierten m-Xylidin-o-sulfosäure mit der 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäure besteht.

Bei weiterer Forschung wurde nun gefunden, daß die m-Xylidin-o-sulfosäure auch mit anderen Pyrazolonderivaten, nämlich mit anderen 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-karbonsäuren und auch mit 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen kombiniert gelbe Monoazofarbstoffe liefert, die wegen ihrer Lichtechtheit und schönen gelben Nuance vor den bekannten ähnlichen Farbstoffen wertvoll sind.

Die neuen Farbstoffe lassen sich außerdem auch in der Weise herstellen, daß man m-Xylidin-o-sulfosäure mit 1-Aryl-5-pyrazolon-3-karbonsäuren oder 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen kombiniert und dann sulfuriert.

Die oben erwähnte 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäure ist von Anschütz, Annalen 294, S. 219, beschrieben.

In analoger Weise wird 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Kondensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure dargestellt. Es bildet ein farbloses Kristallpulver, welches in kaltem Wasser schwer, in Alkalien sehr leicht löslich ist. Es vereinigt

sich sowohl in essigsaurer wie auch in neutraler und alkalischer Lösung sehr leicht mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen.

Kondensiert man an Stelle von Phenylhydrazin-p-sulfosäure die Isomeren, Homologen und Analogen, welche in der bekannten Weise aus den diazotierten Anilin-, Toluidin-, Xylidin- usw. Sulfosäuren hergestellt werden können, mit Acetessigester oder Oxalessigester, so erhält man die entsprechenden Pyrazolonsulfosäuren und Pyrazolonsulfokarbonsäuren. Sie sind der bekannten bzw. der oben beschriebenen Verbindung äußerst ähnlich, bilden farblose Kristallpulver, die sich in Alkalien leicht lösen und sich nur durch mehr oder weniger große Löslichkeit in Wasser unterscheiden.

Beispiel 1.

20,1 kg m-Xylidin-o-sulfosäure werden, wie üblich, diazotiert und in sodaalkalischer Lösung mit 25,4 kg 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon gerührt. Nach einigen Stunden wird auf 80° erwärmt und der Farbstoff durch Hinzugabe von Salzsäure und Kochsalz abgeschieden. Er bildet ein gelbes Pulver und färbt in saurem Bade schön grünlichgelb.

Beispiel 2.

20,1 kg m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und mit 26,8 kg 1-p-Sulfo-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon in sodaalkalischer Lösung gerührt. Nach einigen Stunden erwärmt man auf 80° und bringt den Farbstoff nach dem Ansäuern durch Kochsalz zur Abscheidung. Er bildet ein gelbes Pulver und färbt Wolle grüngelb.

Beispiel 3.

20,1 kg m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und in sodaalkalischer Lösung mit 29,8 kg 1-p-Sulfo-o-tolyl-5-pyrazolon 3-karbonsäure vereinigt. Der isolierte Farbstoff bildet ein gelbes Pulver und liefert auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen.

Beispiel 4.

20,1 kg m-Xylidin-o-sulfosäure werden diazotiert und in alkalischer Lösung mit 17,4 kg 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vereinigt. Der Farbstoff wird isoliert, getrocknet und als feines Pulver in die fünffache Menge 10 prozentigen Oleums eingetragen. Die Lösung wird 2 Stunden bei 50° gehalten, dann auf Eis gegossen und ausgesalzen. Der Farbstoff ist mit dem nach Beispiel 1 erhaltlichen identisch.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des Verfahrens des Patent 175290 zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe, bestehend in dem Ersatz der 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-karbonsäure durch andere 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-karbonsäuren und durch 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolone.
2. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1 und des Patent 175290, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus diazotierter m-Xylidin-o-sulfosäure mit 1-Aryl-5-pyrazolon-3-karbonsäuren oder 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen erhaltlichen Produkte sulfuriert.

No. 165502. (B. 38623.) KL. 22a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.

Vom 30. November 1904.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 9. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Kombination der 2·6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit den Diazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe Farbstoffe entstehen, welche Wolle aus saurem Bade in schönen, klaren, reingelben bis rotgelben Tönen von lebhaftem

Überschein und guter Säureechtheit anfärben. Die Ausnutzung der Farbbäder ist hierbei eine vollständige. Die Farbstoffe zeichnen sich ferner durch ein hervorragendes Egalisierungsvermögen aus. Es haben sich bisher unter anderen die Kombinationen aus Sulfamil-

säure, Metanilsäure, m-Nitranilin und Naphthionsäure als besonders wertvoll erwiesen.

Die ausgezeichneten Eigenschaften der neuen Farbstoffe waren in keiner Weise voraussehen. Im allgemeinen besitzen nämlich diejenigen Farbstoffe, welche als Endkomponente Diamine enthalten, ungenügende Färbereigenschaften. Im speziellen ist außerdem zu bemerken, daß der Farbstoff Sulfanilsäure-azom-phenylendiamin (P. Gries, Berichte 15, S. 2195, O. N. Witt, Berichte 10, S. 660) Wolle in trüben rötlich braungelben Tönen anfärbt, und daß das Färbebad hierbei auch nicht annähernd erschöpft wird. Wegen dieser schlechten Eigenschaften hat der Farbstoff in der Technik keine Aufnahme gefunden. Ähnlich verhalten sich auch die den neuen Farbstoffen verwandten Kombinationen aus diazotierter Sulfanilsäure bzw. Metanilsäure und 1-Toluylen-2·6-diamin-4-sulfosäure und 2·4-Diamido-1-chlorbenzol-6-sulfosäure. Dieselben besitzen außer einer unschönen Nuance den weiteren Nachteil, daß sie sich aus ihren Lösungen, im Gegensatz zu den Produkten vorliegender Er-

findung, nur unvollständig bzw. gar nicht mit Kochsalz aussalzen lassen.

Wir erläutern das Verfahren durch folgendes

Beispiel:

173 Teile Sulfanilsäure werden in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazoverbindung, die frei von salpetriger Säure sein soll, läßt man einlaufen in eine sodaalkalische bzw. mit Natriumacetat versetzte Lösung von 222,5 Teilen 2·6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure in möglichst wenig Wasser. Nach kurzer Zeit ist die Kombination beendet. Man fällt den Farbstoff mit Kochsalz oder Kochsalz und Salzsäure. Ganz ähnlich verfährt man bei Benutzung von Metanilsäure bzw. anderer Amidverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe an Stelle der Sulfanilsäure.

Über die Eigenschaften einiger nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Farbstoffe gibt nachfolgende Tabelle Aufschluß:

Kombination von 2·6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit:	Lösung in Wasser mit wenig Soda	Auf Zusatz von Salzsäure	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Färbung auf Wolle
Diazosulfanilsäure	gelb	rötlichgelb	leuchtend rot	gelb
Diazometanilsäure	desgl.	desgl.	desgl.	grünstichig gelb
Diazonaphthionsäure	rötlichgelb	braune Fällung	blau	rötlichgelb
Diazo-1·2-naphthylaminsulfosäure	gelb	rötlichgelb	gelbbordeaux	schwach rötlichgelb
Diazo-m-nitranilin	grünlichgelb	gelbbraune Fällung	leuchtend rot	grünstichig-gelb
Diazo-o-toluidin	gelb	desgl.	rötlichgelb	gelb
Diazoanilin	desgl.	desgl.	gelb	desgl.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man 2·6-Diamido-1-chlorbenzol-4-sulfosäure mit den Diazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe kombiniert.

A. P. 798098 vom 22. Mai 1905, Günther (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 5861 vom 20. März 1905. Fr. P. 352539 vom 20. März 1905.

No. 177623. (A. 12258.) Kl. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.

Vom 4. August 1905.

Ausgelegt den 25. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Es hat sich gezeigt, daß das 1·4-Dichlor-2·6-phenylendiamin (Journ. Chem. Soc. 81, Seite 176) mit Diazoverbindungen von Sulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe Monoazofarbstoffe liefert, welche Wolle in saurem Bade in sehr reinen und kräftigen gelben bis orangefarbenen Nuancen färben, welche sich durch gute Säure- und Lichtechtheit auszeichnen; die so dargestellten Farbstoffe besitzen ein sehr gutes Egalisierungsvermögen.

Die nach vorstehendem Verfahren erhaltenen neuen Farbstoffe bedeuten gegenüber den bisher bekannten analogen Kombinationen aus m-Phenylendiamin mit 4-Chlor-1·3-phenylendiamin einen großen technischen Fortschritt. Während die bekannten Farbstoffe, und zwar insbesondere diejenigen aus Sulfanilsäure und den beiden soeben erwähnten Verbindungen, eine bräunliche trübe Nuance liefern, sind die nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe durchweg sehr klar und von bedeutend gelberer Nuance. Außerdem sind die erwähnten Farbstoffe aus m-Phenylendiamin und dem Monochlor-m-phenylendiamin alkalinecht; ihre Nuance schlägt durch Behandeln mit Soda vollständig um; die aus Dichlor-m-phenylendiamin erhaltenen Farbstoffe sind dagegen alkaliecht. Es kommt noch hinzu, daß die neuen Farbstoffe reibechte Färbungen liefern, während die aus m-Phenylendiamin

und Monochlor-m-phenylendiamin darstellbaren Produkte, wie z. B. die bereits erwähnte Sulfanilsäure-Kombination, sehr geringe Reibechtheit besitzen.

Beispiel:

23,1 kg sulfanilsaures Natrium werden in der üblichen Weise diazotiert und die erhaltene Lösung in einer konzentrierten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von 17,8 kg 1·4-Dichlor-2·6-phenylendiamin einlaufen gelassen. Die Farbstoffsäure scheidet sich aus der Kombinationsflüssigkeit in Form von braunen Flocken aus. Man filtriert den Niederschlag ab und führt die Säure durch Lösen in Soda in das Natriumsalz über, welches sich aus der heißen Lösung nach Zusatz von Salz beim Erkalten in schönen Kristallen abscheidet. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade kräftige gelbe Töne, welche sich durch klare und volle Übersicht auszeichnen.

Einen ähnlichen Farbstoff von etwas gelblicherer Nuance erhält man, wenn in vorstehendem Beispiel an Stelle der Sulfanilsäure die Metanilsäure benutzt wird.

Verwendet man an erster Stelle die Diazoverbindungen der β -Naphthylamin-mono-sulfo-

Farbstoff aus 1·4-Dichlor-2·6-phenylendiamin und	Lösung in H ₂ O	auf Zusatz von		Lösung in konz. H ₂ SO ₄	Färbung auf Wolle in saurem Bade
		H Cl	Na OH		
Sulfanilsäure	gelb	Farbsäure fällt vollständig in braunroten Kristallen	keine Veränderung	kirschrot	gelb
Metanilsäure	desgl.	Farbsäure fällt vollständig in roten Kristallen	desgl.	desgl.	desgl.
2-Naphthylamin-6-sulfosäure	desgl.	Farbsäure fällt teilweise in braunroten Flocken	desgl.	purpurfarben	orange-gelb
2-Naphthylamin-3·6-disulfosäure	orange	desgl.	desgl.	karmoisinrot	orange
1-Naphthylamin-4·6-disulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	gelborange.

säure Bröner, so erhält man einen etwas mehr orangegelben Farbstoff.

Die 2-Naphthylamin-3·6-disulfosäure liefert einen kräftigen orangefarbenen Farbstoff; ein noch etwas röteres Produkt entsteht aus der 1-Naphthylamin-4·6- bzw. 4·7-disulfosäure. In vorstehender Tabelle sind die Eigenschaften einiger wichtigerer Farbstoffe aufgeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man 1·4-Dichlor-2·6-phenylendiamin mit Diazoverbindungen von Sulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe kombiniert.

Fr. P. 365040 vom 9. April 1906.

No. 176640. (B. 40904.) Kl. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disazofarbstoffen.

Vom 14. September 1905.

Ausgelegt den 14. Juni 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Es hat sich gezeigt, daß äußerst wertvolle Azofarbstoffe erhalten werden, wenn man sulfurierte Diazo- und Tetrazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe mit den äußerst leicht nach dem Verfahren des Patentes 173730 entstehenden Monoalkyläthern des 1·4-Dioxy-naphthalins kuppelt.

Die so erhaltenen Farbstoffe färben je nach den verwendeten Di- bzw. Tetraazosulfosäuren Wolle und Seide bzw. Baumwolle in leuchtend schönen bläulichroten bis violetten bzw. blauen Tönen an, besitzen gute Lichtechtheit und zumeist hervorragendes Egalisierungsvermögen. In der Regel sind die Nuancen der Farbstoffe aus dem Monomethyläther des 1·4-Dioxy-naphthalins weniger blau wie diejenigen der analogen Kombinationen aus dem Monoäthyläther; andererseits sind die Farbstoffe aus den höher molekularen Monoalkyläthern, z. B. dem Monoamyläther, blauer als die entsprechenden Farbstoffe aus dem Äthyläther des 1·4-Dioxy-naphthalins.

Da im Ausgangsmaterial die Parastellung zum Hydroxyl besetzt ist, so sind die dargestellten Farbstoffe Orthooxyazoverbindungen. Sie unterscheiden sich von anderen aus p-substituierten α -Naphtholderivaten mit jeweils der gleichen Diazo- (Tetrazo-) Verbindung dargestellten Orthooxyazofarbstoffen aufs erheblichste durch ihre unvergleichlich blauerer Farbtöne; so z. B. gibt der Farbstoff Sulfanilsäure + 1·4-Naphtholsulfosäure bekanntlich ein

Orange, die analoge Kombination des 1·4-Dioxy-naphthalinmonomethyläthers ist hingegen ein leuchtendes blaues Rot. Von den analogen Kombinationen der Naphthionsäure ist die eine ein Rot, die andere ein ausgesprochenes Violett. Man erzielt somit nach dem vorliegenden Verfahren Nuancen, wie sie seither aus α -Naphtholderivaten mit den betreffenden Diazoverbindungen überhaupt nicht erreichbar waren.

Beispiel:

Die in der üblichen Weise aus 17,3 Teilen Metanilsäure dargestellte Diazoverbindung läßt man unter gutem Rühren einfließen in eine auf 0° abgekühlte, mit überschüssiger Soda versetzte Lösung des Natriumsalzes aus 17,4 Teilen 1·4-Dioxy-naphthalinmonomethyläther. Die Kombination ist nach kurzer Zeit beendet; der gebildete Farbstoff scheidet sich größtenteils in Form von bronzeglänzenden Blättchen aus und wird durch Zusatz von Kochsalz vollständig ausgefällt. Er löst sich leicht mit bläulichroter Farbe in Wasser und färbt Wolle in vorzüglich egal, bläulichroten Tönen an.

Unter den bisher dargestellten Farbstoffen haben sich die nachstehend verzeichneten als besonders wertvoll erwiesen:

Monomethyl- bzw. Monoäthyläther des 1·4-Dioxy-naphthalins, kombiniert mit	N u a n c e
Metanilsäure	bläulichrot
Sulfanilsäure	bläulichrot
Anilindisulfosäure $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$	gelbrot
p-Toluidin-o-sulfosäure $\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$	ceriserot
p-Anisidin-o-sulfosäure $\text{OCH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$	violettrot
Acet-p-phenylendiaminsulfosäure $\text{NHAc} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 3$	weinrot
p-Aminodiphenylaminsulfosäure $\text{NH}_2 : \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 3$	schwärzlichviolett
Nitroaminophenolsulfosäure $\text{NO}_2 : \text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 3 : 5$	direkt dunkelviolett chromiert russischgrün
Aminoazobenzoldisulfosäure	weinrot
α -Naphthylaminsulfosäure 1·4	rotviolett
α -Naphthylaminsulfosäure 1·5	rotviolett
α -Naphthylaminsulfosäure 1·6	rötlichviolett
α -Naphthylamindisulfosäure 1·4·6	violettrot
β -Naphthylaminsulfosäure 2·1	ponceaurot
β -Naphthylaminsulfosäure 2·8	amaranth
β -Naphthylamindisulfosäure 2·6·8	amaranth
Benzidindisulfosäure	auf Wolle rotviolett auf Baumwolle violett
Diaminostilbendisulfosäure	auf Wolle violett auf Baumwolle blau
1·5-Naphthylendiamin-2-sulfosäure	auf Wolle violett

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disazofarbstoffen, welche Wolle und Seide bzw. Baumwolle in roten bis blauen Tönen anfärben, darin bestehend, daß man die

Monoalkyläther des 1·4-Dioxy-naphthalins mit den sulfierten Di- und Tetrazoverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe kombiniert.

E. P. 7287 vom 26. März 1906.

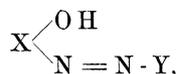
No. 181782. (B. 42623.) Kl. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die Alkoxygruppe enthalten.

Vom 27. März 1906.

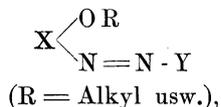
Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 21. Januar 1907.

Die leicht zugänglichen Dioxiazofarbstoffe des Typus

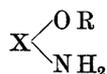


worin X den Rest von Benzol oder Naphthalin oder von Substitutionsprodukten derselben bzw. von deren Sulfo- oder Carbonsäuren, Y β -Naphthol oder dessen Sulfosäuren darstellt, werden durch Alkylierungsmittel, z. B. Halogenalkyl, Dimethylsulfat, Benzylchlorid usw., was nicht vorhergesehen werden konnte, in der Weise umgewandelt, daß zwar die eine in dem Ausgangsmaterial vorhandene Hydroxylgruppe alkyliert wird, die zweite hingegen unverändert bleibt.

Man erhält somit Azofarbstoffe des Typus



welche bisher nur in der Weise dargestellt werden konnten, daß ein Amin von der Formel



diazotiert und die erhaltene Diazoverbindung mit β -Naphthol und dergl. gekuppelt wurde.

Das neue Verfahren bietet gegenüber dem alten beträchtliche Vorteile:

Einerseits werden hierdurch eine große Anzahl bekannter, aber trotz ihrer wertvollen Eigenschaften infolge der schwierigen Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials technisch nicht verwertbarer Farbstoffe leicht und billig darstellbar; dies gilt beispielsweise von den Farbstoffen, die sich von den Sulfoderivaten des 1-Amino-2-alkylnaphthols ableiten.

Andererseits gestattet das Verfahren die Darstellung vieler Produkte, welche bisher überhaupt nicht erhältlich waren, weil die entsprechende zu diazotierende Aminoverbindung nicht zugänglich ist.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert. Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind am Schlusse in einer Tabelle zusammengestellt:

Beispiel 1.

4·2 Teile Natriumsalz des Farbstoffes aus 2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure und β -Naphthol werden in 200 Teilen Wasser und 26·6 Teilen Natronlauge 36° Bé. gelöst und bei 30 bis 40° C unter allmählichem Zusatz von 20 Teilen Dimethylsulfat geschüttelt, bis eine Probe sich in Bikarbonat nicht mehr mit blauer Farbe löst. Der Farbstoff kristallisiert in Form von Nadeln aus, die abfiltriert und mit Kochsalzlösung gewaschen werden. Er löst sich in Wasser mit roter Farbe und färbt Wolle braunrot.

Beispiel 2.

26·4 Teile des Farbstoffes aus p-Aminophenol und β -Naphthol werden in 400 Teilen absolutem Alkohol gelöst, mit 5 Teilen festem Natron und 17 Teilen Äthyljodid versetzt und 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der in orangeroten Nadeln auskristallisierte Farbstoff abgesaugt und mit etwas Spiritus gewaschen. Er ist identisch mit dem Farbstoff aus p-Phenetidin und β -Naphthol.

Beispiel 3.

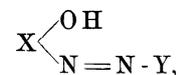
42 Teile des Farbstoffes 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure und β -Naphthol (Mononatriumsalz) werden in 800 Teilen Wasser unter Zusatz von 13 Teilen kalzinierter Soda gelöst und unter Kochen am Rückflußkühler 15 Teile Benzylchlorid langsam einlaufen gelassen. Unter Schäumen geht die Farbe der Lösung von Blau in Violetrot über. Die Reaktion ist bald zu Ende. Wenn kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist, wird der entstandene Benzylalkohol durch Dampfdestillation entfernt und die rückständige Lösung nach dem Erkalten mit 2000 Teilen Wasser verdünnt. Auf Zusatz von Kochsalzlösung fällt der benzylierte Farbstoff in violetten Flocken aus. Er löst sich in Wasser mit violetter Farbe, die durch Soda nicht verändert wird.

Durch Natronlauge wird die Nuance gegen Gelb verschoben, Salzsäure fällt den Farbstoff in violetten Flocken.

Anfangskomponente	Endkomponente	Behandelt mit	Reaktionen		
			Soda	Natronlauge	Salzsäure
o-Aminophenol	β -Naphthol-sulfosäure 2·6	Benzylchlorid	rot	orange	rot
p-Aminophenol	β -Naphthol	Äthyljodid	orange	orange	orange
m-Chlor-o-aminophenol (5·2·1)	2·3·6-Naphthol-disulfosäure	Benzylchlorid	rot	gelb	rot
o-p-Dichlor-o-aminophenol	β -Naphthol-sulfosäure 2·6	Benzylchlorid	orange	orange	orange
o-Aminophenol-p-sulfosäure	β -Naphthol	Dimethylsulfat	rot	gelborange	violett
o-Aminophenol-p-sulfosäure	β -Naphthol	Benzylchlorid	orangerot	orangerot	orangerot
2·1-Aminonaphthol-5-sulfosäure	β -Naphthol	Dimethylsulfat	blaustichigrot	orange	violett
1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	β -Naphthol	Dimethylsulfat	violett	orange	violett
1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	β -Naphthol	Benzylchlorid	rotviolett	schmutzigrot	blauviolett
1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure	β -Naphthol	Dimethylsulfat	violett	blauviolett	violett
1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure	β -Naphthol	Benzylchlorid	rotviolett	schmutzigrot	schmutzigviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche die Alkoxygruppe enthalten, darin bestehend, daß man Dioxyazofarbstoffe vom Typus



worin Y den Rest des β -Naphthols bzw. einer Mono-, Di- oder Trisulfosäure dieses Körpers darstellt, mit Alkylierungsmitteln behandelt.

No. 160281. (F. 18110.) Kl. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung blauer Amidomonoazofarbstoffe.

Vom 24. Oktober 1903.

Ausgelegt den 9. Januar 1905. — Erteilt den 27. März 1905.

Durch Behandeln der 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure (Chromotropsäure) mit unterchloriger Säure bzw. Hypochloriten läßt sich leicht die Monochlorchromotropsäure herstellen. Vermutlich tritt das Chloratom in o-Stellung zu einem Hydroxyl. Die Chlorchromotropsäure besitzt noch die Fähigkeit, mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe zu bilden; doch ist ihre Kombinationsfähigkeit, gegenüber der Chromo-

tropsäure selbst, für viele Diazoverbindungen stark vermindert. Da bei den bisher bekannten Monosubstitutionsprodukten der Chromotropsäure (Nitroso- und Amidochromotropsäure) eine technische Kombinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen überhaupt nicht festgestellt werden konnte, war nicht ohne weiteres vorauszusehen, daß das Chlorsubstitutionsprodukt noch kuppeln würde.

Nach den bisherigen Feststellungen vollzieht sich die Kuppelung glatt auch nur mit Nitrodiazokörpern, und zwar liefert die Chlorchromotropsäure mit diesen bedeutend blauere Farbstoffe als die Chromotropsäure selbst. Bei der Reduktion der p-Nitroazofarbstoffe der Chlorchromotropsäure zu den Amidoazofarbstoffen bleibt diese Verschiebung der Nuance nach Blau hin bestehen.

Beispiel 1.

13,8 kg p-Nitranilin werden in bekannter Weise diazotiert und die Diazolösung zu einer kalten Lösung von 40 kg chlorchromotropsaurem Natrium unter Rühren zufließen gelassen. Die Kuppelung tritt sofort ein, und es entsteht eine rote Farbstofflösung. Zur Überführung dieses Nitroazofarbstoffes in den Amidoazofarbstoff kann man ihn entweder isolieren und dann reduzieren oder auch die Farbstofflösung direkt der Reduktion unterwerfen. Zu letzterem Zwecke wird die Lösung des Nitrofarbstoffs mit Natronlauge neutralisiert, wobei die Farbe von rot nach schmutziggelblich umschlägt. Hierauf wird die Lösung von 45 kg kristallisiertem Schwefelnatrium hinzugefügt und langsam auf 50 bis 60° erwärmt. Die Reduktion vollzieht sich rasch, wobei die Farbe der Lösung braun wird. Nach beendeter Reduktion wird verdünnte Salz- oder Schwefelsäure so lange zur Farbstofflösung gegeben, bis die Farbe violett geworden ist. Dann wird filtriert und aus dem Filtrat durch Salz der Farbstoff ausgesalzen. Der Farbstoff kristallisiert in grünlich metallisch glänzenden Nadeln aus. Im trockenen Zustande bildet er ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver. Dieses löst sich leicht mit rotvioletter Farbe in Wasser. Beim Ansäuern sowohl als auch bei Zusatz von Sodalösung schlägt die Farbe von violett nach rot um. Wolle wird in saurem Bade von dem Farbstoff blau gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe.

An Stelle der Diazoverbindungen des p-Nitranilins können auch die Diazoverbindungen seiner Homologen benutzt werden.

Beispiel 2.

Wird das diazotierte p-Nitranilin in Beispiel 1 durch die äquivalente Menge diazotierten

Chlor-p-nitranilins ersetzt, und wird im übrigen genau nach Beispiel 1 verfahren, so entsteht ein ebenfalls Wolle aus saurem Bade blau-färbender Farbstoff. Er bildet im trockenen Zustande ein dunkles, metallisch glänzendes Pulver, welches leicht mit violetter Farbe in Wasser löslich ist. Setzt man Soda oder Säuren zur violetten Lösung hinzu, so findet beide Male ein Farbumschlag nach rot statt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe.

Beispiel 3.

19,8 kg 2-Nitro-5-amidohydrochinon-dimethyläther werden in bekannter Weise wie p-Nitranilin diazotiert und die Diazolösung zu einer solchen von 40 kg Chlorchromotropsäure zufließen gelassen. Die Kuppelung vollzieht sich in saurer Lösung langsam, verläuft aber rasch, wenn der Lösung essigsäures Natron, Soda oder Natronlauge zugefügt wird. Es entsteht eine violette Farbstofflösung des Nitroazofarbstoffes. Zur Reduktion wird die Lösung mit Natronlauge neutralisiert, eine Lösung von 48 kg kristallisiertem Schwefelnatrium hinzugegeben und langsam auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Die violette Farbe der Lösung geht bald in eine braune über. Zur Isolierung des Farbstoffes wird nun so lange verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzugefügt, bis die Farbe der Lösung in grün übergegangen ist. Hierauf wird von ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und der Farbstoff durch Salz gefällt. In trockenem Zustande bildet er ein metallisch glänzendes Pulver, das leicht mit blauer Farbe in Wasser löslich ist. Auf Zusatz sowohl von Säuren als auch Sodalösung schlägt die Farbe von blau nach violett um. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grünblau. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blaugrüner Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer Amidomonoazofarbstoffe aus Chlorchromotropsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorchromotropsäure mit den Diazoverbindungen des p-Nitranilins, des Chlor-p-nitranilins oder des 2,5-Nitroamidohydrochinon-dimethyläthers kombiniert und die erhaltenen Nitroazofarbstoffe zu Amidoazofarbstoffen reduziert.

PATENTANMELDUNG C. 4294. KL. 22 a.
CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines blavioletten Monoazofarbstoffes für Wolle.

Vom 30. Juli 1903.

Zurückgezogen April 1906.

Ausgelegt den 1. Februar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blavioletten Monoazofarbstoffes für Wolle, darin bestehend, daß man diazotiertes Dichloraminoacetanilid



mit Chromotropsäure kombiniert und die Acetylgruppe abspaltet.

Dichloracet-p-phenyldiamin wird durch Reduktion des von Beilstein und Kurbatow Ann. 196, 224 beschriebenen Dichlornitroacetanilids dargestellt. Schwer löslich in Wasser, Schmp. 130 bis 131°. Der Farbstoff aus Mono-chlor-p-phenyldiamin und Chromotropsäure ist im D. R. P. 146654 B. VII, S. 366 beschrieben, der isomere aus o-Chlor-p-nitranilin im D. R. P. 114810 B. V., S. 946, die Alkylderivate desselben im D. R. P. 135015 (A. P. 703105 vom 24. Juni 1902) B. VI, 870.

No. 169826. (A. 11389.) KL. 22 a. AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Monoazofarbstoffe.

Vom 14. Oktober 1904.

Ausgelegt den 7. Dezember 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

In der Patentschrift 90770 und deren Zusatz 96430 sind rotschwarze bis blauschwarze Amidoazofarbstoffe beschrieben, welche durch Kombination von p-Nitranilin bzw. p-Nitro-o-toluidin oder 1·4-Nitronaphthylamin mit Amidonaphtholdisulfosäure (2·8·3·6-) und darauffolgende Reduktion der Nitrogruppe oder durch Kuppelung der entsprechenden Acetdiamine mit derselben Sulfosäure und darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe entstehen.

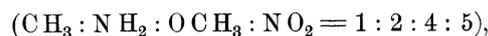
Es wurde nun gefunden, daß, wenn man an Stelle der oben erwähnten Nitroamidoverbindungen bzw. Acetdiamine p-Nitroanisidin oder p-Nitroamidokresoläther verwendet, schwarze Farbstoffe entstehen, welche gegenüber dem in der Nuance am nächsten stehenden Farbstoff der Patentschrift 90770, nämlich dem Farbstoff aus 1·4-Nitronaphthylamin, den Vorzug größerer Lichtechtheit, besseren Egalisierungsvermögens und schönerer Nuance besitzen.

Die Darstellung der neuen Farbstoffe erfolgt in der Weise, daß man die Acidylverbindung des betreffenden Diamins mit der Amidonaphtholsulfosäure kombiniert und alsdann die Acidylgruppe abspaltet, oder daß man das entsprechende Nitroamin mit der Sulfosäure kombiniert und in dem entstandenen Farbstoff die Nitrogruppe durch alka-

lisch wirkende Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelnatrium, in die Amidogruppe überführt.

Beispiel:

18,2 kg Nitroamidokresoläther



werden in 34 kg Salzsäure von 20° Bé. und Wasser gelöst und auf Zusatz von 7 kg Nitrit diazotiert. Die Lösung der Diazoverbindung läßt man einlaufen in eine Lösung von 36 kg neutralem 2·8-amidonaphthol-3·6-disulfosaurem Natrium, welcher man 21 kg Soda zugesetzt hat. Nach beendigter Farbstoffbildung fügt man 40 kg kristallisiertes Schwefelnatrium, in Wasser gelöst, zu, läßt kurze Zeit unter schwachem Anwärmen rühren, neutralisiert das freie Alkali vorsichtig mit Salzsäure und fällt den Farbstoff aus. Derselbe färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz.

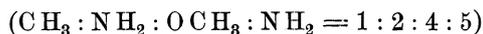
Verwendet man an Stelle des Nitroamidokresoläthers das p-Nitro-o-anisidin



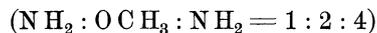
so erhält man einen schwarzen Farbstoff, der auf Wolle mehr tiefschwarze Färbungen erzeugt, und dessen Färbungen ebenfalls sehr lichtecht sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauschwarzer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die 2·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure mit der Acidylverbindung des Diamidokresoläthers

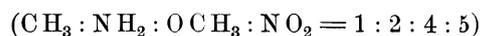


oder des p-Amido-o-anisidins

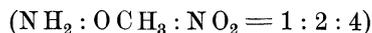


kombiniert und in dem entstandenen Farbstoff die Acidylgruppe abspaltet, oder daß man die

2·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure mit Nitroamidokresoläther



oder p-Nitro-o-anisidin



kombiniert und in dem so erhaltenen Farbstoff die Nitrogruppe durch alkalische Reduktionsmittel reduziert.

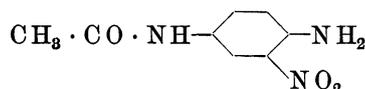
No. 172168. (F. 18839.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.

Vom 8. Mai 1904.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 30. April 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Diazverbindungen des Nitroacetyl-p-phenyldiamins der folgenden Formel:

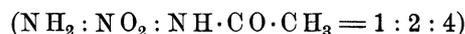


mit 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure und nachfolgender Abspaltung der Acetylgruppe einen Monoazofarbstoff erhält, welcher Wolle in saurem Bade blauschwarz färbt; außerdem zeichnet sich der Farbstoff besonders durch ein gutes Egalisierungsvermögen aus. Diese Eigenschaften waren nicht zu erwarten, da bekanntlich einerseits das nicht nitrierte Acetyl-p-phenyldiamin beim Kuppeln mit 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure und Abspalten der Acetylgruppen ein Violett liefert (vergl. Patentschrift 73321) und andererseits aus der Patentschrift 80851 für das der hier verwendeten Nitroverbindung in seiner Konstitution nahestehende m-Nitro-p-phenetidin bekannt war, daß es beim Kuppeln mit der 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure nicht etwa ein Schwarz, sondern ein Violettrot liefert. Es hat sich ferner gezeigt, daß auch dann, wenn man das Nitroacetyl-p-phenyldiamin statt mit der 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure mit anderen Dioxy-naphthalindisulfosäuren oder mit Amidonaphtholdisulfosäuren kuppelt, man gleichfalls wertvolle, schwarze sauerfärbende Wollfarbstoffe erhält.

Das neue Verfahren wird erläutert durch folgendes

Beispiel:

19,5 Teile Mononitroacet-p-phenyldiamin



werden in der bekannten Weise diazotiert und die so erhaltene Diazverbindung in eine wäßrige Lösung von 32 Teilen 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure eingegossen. Nach kurzem Rühren wird etwas essigsaures Natron oder Soda zugesetzt, die Kupplung zu Ende geführt und der so entstandene Azofarbstoff ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Er färbt Wolle rotviolett. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird der Farbstoff mit 8 Teilen 50-prozentiger Schwefelsäure gekocht, wobei sich das entacetylierte Produkt kristallinisch ausscheidet. Der so entstandene neue Farbstoff färbt Wolle in lebhaften blauschwarzen Nuancen an.

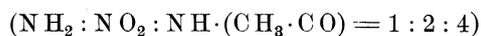
Die im Beispiel beschriebene Isolierung des acetylierten Farbstoffes kann auch unterbleiben. Nachdem die Kupplung beendet ist, kann man die Lösung desselben direkt mit verdünnter Schwefelsäure verkochen.

In der folgenden Tabelle sind die Färbereigenschaften einer Anzahl der neuen Farbstoffe angegeben:

Farbstoff aus Mononitroacet-p-phenylendiamin (nach der Kupplung entacetyliert) +	färbt Wolle
1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure	blauschwarz
1·8-Dioxynaphthalin-2·4-disulfosäure	schwarz
1·5-Dioxynaphthalin-3·7-disulfosäure	rotstichig blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure (sauer gekuppelt)	blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	grünstichig blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-4·6-disulfosäure (sauer gekuppelt)	rotstichig blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-4·6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	schwarz
1·5-Amidonaphthol-2·7-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	blauschwarz
2·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch gekuppelt)	blauschwarz

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen des Mononitroacet-p-phenylendiamins



mit Dioxynaphthalin- bzw. Amidonaphtholdisulfosäuren kuppelt und aus den entstandenen Farbstoffen die Acetylgruppe abspaltet.

E. P. 24045 vom 16. November 1904. Fr. P. 347655 vom 4. November 1904. A. P. 792033, 792034 vom 12. Januar 1905, Herzberg (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), Saure resp. alkalische Kombination von Nitroacet-p-phenylendiamin mit 1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure, 792032 Kombination mit 1·8-Dioxynaphthalindisulfosäure, 797731, 797732 vom 22. August 1905. Kombination mit 1·8-Alkylaminooxy- resp. Äthoxy-naphthalindisulfosäure.

No. 179829. (F. 20116.) KL. 22a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Vom 27. April 1905.

Ausgelegt den 23. August 1906. — Erteilt den 19. November 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln von Diazoverbindungen mit den bisher noch nicht bekannten, durch Erhitzen von 1·8-Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Salzen mit aromatischen Aminen oder deren Derivaten in Gegenwart von Wasser erhältlichen 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren zu wertvollen Azofarbstoffen gelangt, welche sich von den entsprechenden Farbstoffen aus den 1·8-Aminonaphtholsulfosäuren selbst und den im allgemeinen noch nicht beschriebenen 1-Alkylamino-8-naphtholsulfosäuren dadurch unterscheiden, daß sie wesentlich tiefere, nach Blau bzw. Schwarz hin verschobene Nuancen liefern. Während z. B. die Farbstoffe aus p-Nitranilin, α - oder β -Naphthylamin und 1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure und 1-Äthylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure auf der Wollfaser rotviolette bis violette Nuancen erzeugen, liefern die entsprechenden Farbstoffe aus der 1-Phenylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure tiefe Blauschwarz bis Schwarz. Gegenüber den in der Patentschrift 116730 speziell beschriebenen Farbstoffen aus Pikraminsäure und gewissen Alkyl-

periaminonaphtholsulfosäuren weisen die entsprechenden Produkte der vorliegenden Erfindung insbesondere noch den Effekt einer erhöhten Lichtechtheit auf.

Beispiel:

13,8 Teile p-Nitranilin werden auf übliche Weise mit Hilfe von 7 Teilen Natriumnitrit und der nötigen Menge Salzsäure diazotiert. Die so erhaltene Diazolösung läßt man in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 39,6 Teilen 1-Phenylamino-8-naphthol-3·6-disulfosäure einfließen. Nach mehrstündigem Rühren wird kurze Zeit erwärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade tief schwarz.

Der entsprechende Farbstoff aus o-Nitranilin färbt Wolle ebenfalls schwarz, derjenige aus m-Nitranilin violett.

In der folgenden Tabelle sind die Farbeigenschaften einer Reihe der neuen Farbstoffe aufgezählt.

Farbstoff aus	färbt Wolle
p-Nitranilin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarz
α -Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	blauschwarz
β -Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	violett-schwarz
Dichloranilin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarzviolett
o-Anisidin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	violett
Aminoazobenzol + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-3-5-disulfosäure	schwarz
p-Nitranilin + 1-Tolyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarz
α -Naphthylamin + 1-Tolyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	blauschwarz
Anilin + 1-Tolyl-amino-8-naphthol-3-6-disulfosäure	schwarzviolett
α -Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	violett
1-Nitro-4-naphthylamin-8-sulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	blauschwarz
Nitroaminophenol + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-6-disulfosäure	violettstichig-schwarz
α -Naphthylamin + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	blauschwarz
o-Aminophenolsulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	dunkelviolett
Chlor-o-aminophenolsulfosäure + 1-Phenyl-amino-8-naphthol-4-sulfosäure	dunkelviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren mit Diazoverbindungen kuppelt.

Fr. P. 364004 vom 8. März 1906. E. P. 5749 vom 9. März 1906. (Enthält gleichzeitig die Darstellung der 1-8-Arylamino-naphtholsulfosäuren, vergl. D. R. P. 181929 S. 169).

No. 171904. (O. 4747.) KL. 22a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Wolle.

Vom 17. Januar 1905.

Ausgelegt den 17. April 1905. — Erteilt den 23. April 1906.

Kombiniert man diazotierte 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure mit β -Naphthol, so erhält man bekanntlich (vergl. Patentschrift 143892) einen Farbstoff, der Wolle in saurem Bade violett anfärbt und durch Chromieren in Schwarz übergeführt wird.

Bei Verwendung von β -Oxynaphthoesäure Fp. 216° an Stelle von β -Naphthol zum Aufbau eines analogen Farbstoffes konnte ähnliche Nuance und Vermehrung des Beizencharakters erwartet werden. Merkwürdigerweise wirkt die Carboxylgruppe aber ungünstig auf die Beizfähigkeit; der Farbstoff wird beim Chromieren geschwächt. Ganz eigenartig ist jedoch der Einfluß der Carboxylgruppe auf die direkt erhaltene Nuance des neuen Farbstoffes: Statt eines Violett erhält man auf Wolle schon in 2prozentiger Ausfärbung ein Indigoblau, das wegen seiner grünstichigen Nuance und des lebhaften Überscheines von besonderem technischen Werte ist.

Eine solche Verschiebung der Nuance durch die Carboxylgruppe von Violett nach Blau konnte nicht vorausgesehen werden,

zumal auch die wenigen in der Literatur beschriebenen Farbstoffe aus Diazophenolen und β -Oxynaphthoesäure Fp. 216° ganz andere Nuancen aufweisen.

Der in der Patentschrift 111330 beschriebene Farbstoff aus diazotierter Pikraminsäure und β -Oxynaphthoesäure färbt Wolle in saurem Bade rötlich-schwarz.

Die aus der diazotierten o-Nitranilin-p-sulfosäure darstellbare Diazophenolsulfosäure liefert bei Kombination mit β -Oxynaphthoesäure einen Farbstoff, welcher Wolle in saurem Bade bläulichrot anfärbt (vergl. Patentschrift 138268).

Mit isomeren Nitroamidophenolsulfosäuren läßt sich ebenfalls ein gleicher Effekt nicht erzielen. So färbt z. B. der aus der 4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure dargestellte Farbstoff Wolle in saurem Bade trüber und schwärzlicher.

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

Beispiel:

64 Teile 6-nitro-2-amidophenol-4-sulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und mit 110 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 17,5 Teilen Natriumnitrit bei etwa 10° diazotiert. Die Diazolösung läßt man einfließen in eine kalt gehaltene Lösung von 50 Teilen β -Oxynaphthoesäure Fp. 216 in 900 Teilen Wasser und 40 Teilen Natronlauge 35° Bé., welcher noch 75 Teile Soda zugesetzt waren. Nach Vollendung der Kombination erwärmt man auf 70° und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Salz und etwas Salzsäure.

Er stellt nach dem Trocknen ein schwarzbraunes Pulver dar und löst sich in Wasser mit violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe. Die wäßrige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure gelbrot, durch Natronlauge bläulichrot.

Der neue Farbstoff besitzt außer der schönen Nuance noch die wertvolle Eigenschaft, baumwollene Effektfäden nicht anzufärben; er wird auch bei künstlicher Beleuchtung nicht verändert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Wolle in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure mit β -Oxynaphthoesäure Fp. 216° kombiniert.

A. P. 798808 vom 13. April 1905, Laska (K. Oehler). E. P. 7839 vom 12. April 1905. Fr. P. 354454 vom 1. April 1905.

No. 172983. (O. 4832.) KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Wolle in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffes.

Zusatz zum Patente 171904 vom 17. Januar 1905.

Vom 1. April 1905.

Ausgelegt den 11. September 1905. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Durch Patent 171904 ist ein Farbstoff geschützt, der durch Kombination der diazotierten o-o-Nitroaminophenol-4-sulfosäure mit β -Oxynaphthoesäure Fp. 216° entsteht und sich durch seine schöne blaue Nuance auszeichnet.

Es wurde nun gefunden, daß beim Ersatz der o-o-Nitroaminophenol-4-sulfosäure durch Nitroamino-p-oxybenzoesäure



sich gleichfalls ein blauer Farbstoff mit den beschriebenen guten Eigenschaften bildet, der aber Wolle in etwas röterer Nuance anfärbt als der Farbstoff des Hauptpatents und daher für Mischungen vorzüglich geeignet ist.

Der Unterschied zwischen dieser neuen Kombination und ähnlichen aus Nitroamino-oxybenzoesäuren ist noch größer als bei den entsprechenden Farbstoffen aus Nitroaminophenolsulfosäuren. Es erzeugen z. B. die Farbstoffe Nitroaminooxybenzoesäure + β -Naphthol.



und Nitroaminosalizylsäure + β -Oxynaphthoesäure Fp. 216°



auf Wolle in saurem Bade nur bordeaux bis violette Nuancen.

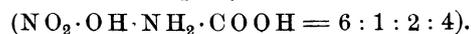
Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

Beispiel:

9,9 Teile Nitroamino-p-oxybenzoesäure werden in gewöhnlicher Weise mit 3,5 Teilen Natriumnitrit und 20 Teilen Salzsäure 20° Bé. diazotiert und dann in eine mit Eis gekühlte und bis zum Ende der Kombination sodaalkalisch gehaltene Lösung von 10 Teilen β -Oxynaphthoesäure Fp. 216° einfließen gelassen. Nach 12 Stunden wird bis 60° erwärmt, der Farbstoff mit Salz gefällt, filtriert und getrocknet. Er bildet ein braunschwarzes Pulver, daß sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bläulichroter, in Wasser mit violetter Farbe löst. Durch Natronlauge wird die Lösung bordeaux gefärbt und durch Salzsäure der Farbstoff in rötlichen Flocken gefällt.

Patent-Anspruch:

Neuerung im Verfahren des Patents 171904, bestehend im Ersatz der daselbst verwendeten 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure durch Nitroamino-p-oxybenzoesäure



No. 158148. (F. 18535.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Monoazofarbstoffe.

Vom 14. Februar 1904.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. - Erteilt den 27. Dezember 1904.

In den Patenten 98761 und 99381 und deren Zusätzen wurden eine Reihe von Azofarbstoffen beschrieben, welche sich von aliphatischen Kupplungssubstanzen, den β -Diketonen vom Typus des Acetessigesters, ableiten.

Es sind dies Farbstoffe von sehr grünstichig gelber Nuance, welche je nach der zur Kombination verwendeten Diazoverbindung als Woll- oder Baumwollfarbstoff in Anwendung kommen.

Es wurde nun gefunden, daß mit Hilfe derselben β -Diketone gelbe Beizenfarbstoffe erhalten werden, wenn sie mit den Diazoverbindungen der o-Amidosalizylsäure und deren Derivate kombiniert werden.

Während die so erhaltenen Farbstoffe im sauren Bade auf Wolle gefärbt verhältnismäßig magere, gelbe Nuancen ergeben, bilden sie sowohl auf Vorbeize gefärbt wie mit Metallsalzen, namentlich Chrom- und Kupfersalzen, nachbehandelt, kräftige, rein gelbe Lackfärbungen. Vornehmlich sind die Kupferlacke durch ihre schöne, stark grünstichig gelbe Nuance und durch gute Echtheitseigenschaften, namentlich Lichtechtheit ausgezeichnet.

Es sind bis jetzt derartige gelbe Kupferfarbstoffe überhaupt nicht bekannt geworden. Demnach bilden diese Kombinationen einen sehr wertvollen Beitrag zur Vervollständigung der Kupferfarbenskala. Als Kupplungssubstanzen kommen für die Herstellung dieser Farbstoffe solche Derivate des β -Ketonaldehyds in Betracht, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch die Alkyl-, Alkyl-, Alkyloxy- und Anilidogruppe ersetzt ist. Es wurden als Repräsentanten dieser Körperklasse Acetessigesters, Acetylaceton, Benzoylaceton und Acetessiganilid (-toluid und -xylid) kombiniert mit den Diazoverbindungen von: o-Amidosalizylsäure, o-Amido-p-sulfosalizylsäure, p-Nitro-o-amidosalizylsäure.

Beispiel 1.

15,3 kg o-Amidosalizylsäure werden mit Hilfe von 30 kg 30 prozentiger Salzsäure in etwa 300 l Wasser gelöst und mit 7 kg Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Suspension der Diazoverbindung wird zu einer unter Eiskühlung bereiteten Lösung von 15 kg Acetessigesters, 4,7 kg Ätznatron und 20 kg kalzinierter Soda in etwa 300 l Wasser unter Rühren zulaufen gelassen. Nach mehrstündigem

Rühren wird der entstandene dicke Kristallbrei langsam angewärmt und mit wenig Kochsalz völlig ausgesalzen. Der kristallinisch ausfallende Farbstoff wird abfiltriert.

Beispiel 2.

Die Lösung von 22 kg des Natriumsalzes der Nitro-o-amidosalizylsäure und 7 kg Natriumnitrit in etwa 400 l Wasser wird unter Rühren zu 30 kg Salzsäure von 30 Prozent, welche mit der etwa dreifachen Menge Wasser und Eis verdünnt wird, zulaufen gelassen. Die Diazoverbindung scheidet sich kristallisiert aus. Nach vollendeter Diazotierung wird die gesamte Suspension unter Rühren zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 11 kg Acetylaceton, 4,5 kg Ätznatron und 12 kg kalzinierter Soda in etwa 300 l Wasser zulaufen gelassen. Der Farbstoff scheidet sich als ziegelroter Kristallbrei ab. Nach einiger Zeit wird angewärmt, mit wenig Salz ausgesalzen und filtriert.

Beispiel 3.

23,3 kg o-Amido-p-sulfosalizylsäure werden mit 8 kg Ätznatron in etwa 200 l Wasser gelöst. Die Lösung wird nach Zufügen von 7 kg Natriumnitrit unter Rühren in 30 kg 30 prozentiger Salzsäure, die mit wenig Eis und Wasser verdünnt ist, einlaufen gelassen. Die klare Lösung der Diazoverbindung läßt man unter Rühren in eine gekühlte Lösung von 20 kg Acetessiganilid, 5 kg Ätznatron und 10 kg kalzinierter Soda in etwa 200 l Wasser einlaufen. Die Farblösung wird nach einigen Stunden langsam angewärmt und ausgesalzen. Der Farbstoff scheidet sich als kristallinisches, schwefelgelbes Pulver ab.

Die nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind schwefelgelbe bis ziegelrote kristallinische Pulver. Sie lösen sich gut in Wasser. Die wäßrige Lösung ist gelb bis orangerot gefärbt. Durch Zusatz von Mineralsäuren wird die Farbe der Lösungen heller und weniger intensiv, durch Zusatz von Ätzkali dunkler und brauner. Die Farbe der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure entspricht im allgemeinen der der angesäuerten wäßrigen Lösung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe, darin bestehend, daß solche Derivate des β -Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch eine Alkyl-, Alkyl-, Alkyl- oder Alkylamidogruppe ersetzt ist, mit

den Diazoverbindungen der o-Amidosalizylsäure und deren Derivaten in Reaktion gebracht wird.

A. P. 818981 vom 4. Februar 1904, Fr. Scholl (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning), Kombination von o-Amino-p-sulfosalizylsäure mit Acetessigester. E. P. 14792 vom 4. Juli 1904.

No. 160040. (F. 18779.) Kl. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe.

Zusatz zum Patente 158148 vom 14. Februar 1904.

Vom 20. April 1904.

Ausgelegt den 29. Dezember 1904. — Erteilt den 20. März 1905.

Bei der weiteren Verfolgung der durch Patent 158148, Kl. 22 a geschützten Erfindung, betreffend ein Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe, bei welchem aliphatische Kuppelungssubstanzen, β -Diketone vom Typus des Acetessigesters, zur Anwendung kommen, wurde gefunden, daß an Stelle der dort verwendeten Salizylsäurederivate auch die Derivate des o-Amidophenols, namentlich aber die Sulfosäuren derselben mit den Körpern vom Typus des β -Ketonaldehyds in Reaktion zu treten vermögen und dabei Farbstoffe bilden, welche sich durch die wertvollen Nuancen ihrer Lacke, namentlich des Kupferlackes, auszeichnen. Die Bildung dieser Körper war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da bekanntermaßen einerseits die Diazoverbindungen der o-Amidophenolderivate sehr langsam reagieren, andererseits die β -Diketone, z. B. Acetessigester, im allgemeinen in alkalischer Lösung nicht lange haltbar sind.

Durch Kombination der diazotierten Sulfosäuren des o-Amidophenols und dessen Substitutionsprodukten mit den im Patent 158148 genannten Derivaten des β -Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch Alkyl-, Alkyl-, Alkyl- und Alkylamidogruppen ersetzt ist, d. s. Acetessigester, Acetylaceton, Acetessiganilid, (-toluid, -xyloid), Benzoylaceton, wurden Farbstoffe erhalten, welche je nach der Natur der substituierenden Gruppen (Cl, C_6H_5 , NH_2 usw.) Färbungen von grüngelber bis roter Nuance liefern, deren Kupfer- und Chromlacke sich überdies von denen des Hauptpatentes durch ihre erhöhte Reibechtheit auszeichnen.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt nach folgenden Beispielen:

Beispiel 1.

18,8 kg o-Amidophenolsulfosäure werden mit 18 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 kg

Natriumnitrit in gebräuchlicher Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man unter Rühren einlaufen in eine Lösung von 11 kg Acetylaceton in 13,5 kg Natronlauge von 40° Bé. und etwa 200 l Wasser, der man noch 7 kg kalzinierte Soda zufügt.

Nach mehrstündigem Rühren wird erwärmt. Auf Zusatz von Kochsalz kristallisiert der Farbstoff als ziegelrotes, kristallinisches Pulver aus. Er wird abgepreßt und getrocknet. Der Farbstoff färbt auf Wolle in saurem Bade ein schwaches Hellgelb. Mit Kupfersulfat wird ein kräftiges Gelb mit grüner Übersicht erhalten. Auf Chromvorbeize entsteht ein orange-gelber Lack. Durch Bichromat wird der Farbstoff zerstört.

Beispiel 2.

20,3 kg 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure werden mit 18 kg Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 kg Natriumnitrit diazotiert. Man läßt sodann einlaufen in eine gekühlte Lösung von 14 kg Acetessigester in 13 kg Natronlauge (40° Bé.), 7 kg Soda und 300 l Wasser. In kurzer Zeit scheidet sich der Farbstoff in rotgoldglänzenden Kristallen ab. Nach einigen Stunden wird erwärmt und durch Zusatz von wenig Kochsalz der Farbstoff völlig abgeschieden. Der trockene Farbstoff ist ein rotgoldglänzendes Kristallpulver.

Er färbt Wolle in saurem Bade hellgelb. Der Kupferlack ist gelb, der Chromlack orange. Durch Bichromat tritt Zerstörung ein.

Beispiel 3.

23,4 kg 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure werden in bekannter Weise gemäß vorstehendem Beispiel diazotiert.

17 kg Benzoylaceton werden mit Hilfe von 14 kg Natronlauge (40° Bé.) in etwa 300 l

	Aussehen des Farbstoffes	Wäßrige Lösung	Lösung in konz. Schwefelsäure	Wäßrige Lösung + Ammoniak	Wäßrige Lösung + Mineralsäure	Saure Färbung auf Wolle	4 prozentiger Kupferlack auf Wolle	4 prozentiger Chromlack auf Wolle
diaz. 2-Amidophenolsulfosäure + Acetessigester. Acetylaceton Acetessiganilid Benzoylaceton	hellgelb ziegelrot orange grüngelb	hellgelb orange hellgelb bräunlichgelb	grüngelb grüngelb gelb gelb	orange unverändert orange dunkelgelb	grünlichgelb grünlichgelb grüngelb grüngelb	grünlichgelb grünlichgelb grünlichgelb grünlichgelb	bräunlich- grünlich- bräunlich- bräunlich- grünlich- braun	rostbraun rostbraun gelbbraun gelbbraun
diaz. 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure + Acetessigester. Acetylaceton Acetessiganilid Benzoylaceton.	ziegelrot rot ziegelrot orangerot	orange orange orange orange	hell grüngelb hell grüngelb hell grüngelb grünlichgelb	unverändert unverändert unverändert unverändert	hellgelb hellgelb hellgelb hellgelb	orangerot orangerot orangerot rot	braun gelbbraun braun gelblichbraun	orangebraun rotbraun orangebraun rot
diaz. 4-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure + Acetessigester Acetylaceton Acetessiganilid Benzoylaceton.	orangerot orangerot hellgelb orangerot	bräunlichgelb orange hellgelb bräunlichgelb	grüngelb grüngelb grüngelb grüngelb	unverändert unverändert dunkler unverändert	hell weingelb hell grünlichgelb hellgelbe Fällung hell grünlichgelb	gelb orange gelb orange	grünbraun grünbraun grünbraun grünbraun	gelbbraun rotbraun braun rotbraun
diaz. 4-Chlor-2-Amidophenol-6-sulfosäure + Acetessigester Acetylaceton Acetessiganilid Benzoylaceton.	braun ziegelrot orange orange	braun orange orange orangerot	olivgrün gelb orange orange	unverändert unverändert unverändert unverändert	weinrot hell grüngelb grünliche Flocken hell grüngelb	grün gelb gelb grünlichgelb	gelbbraun gelbbraun orangebraun gelbbraun	lachsrot braunrot braunrot orangebraun
diaz. 3-Amido-2-kresol-5-sulfosäure + Acetessigester Acetylaceton Acetessiganilid Benzoylaceton	orange orange orange orangerot	orange orange gelb rot	grünlichgelb gelb orange orange	unverändert unverändert leichter lös- lich unverändert	hell grünlichgelb hell grünlichgelb gelbe Aus- scheidung grünlichgelb	grünlichgelb grünlichgelb grünlichgelb grünlichgelb	grünlichbraun grünlichbraun grünlichbraun braun	orange bräunlichrot bräunlichgelb. bräunlichrot.

Wasser gelöst. Nach Zusatz von so viel Soda, daß, wie in vorstehenden Beispielen, nach Zusatz der Diazoverbindung noch alkalische Reaktion bleibt, wird die Diazolösung unter Kühlung und Rühren einlaufen gelassen. Es entsteht eine orangerote Lösung. Nach einigen Stunden wird erwärmt und mit Kochsalz ausgesalzen. Der Farbstoff ist ein orangerotes Pulver. Er färbt Wolle in saurem Bade ziegelrot. Der Kupferlack ist bräunlichgelb, der Chromlack rot.

In den vorstehenden Beispielen können die zur Anwendung gebrachten Diazoverbindungen durch die äquivalenten Mengen der isomeren Amidokresolsulfosäuren, Nitroamidophenolsulfosäuren und der Chloramidophenolsulfosäuren ersetzt werden.

Als Kupplungssubstanzen können auch die Aldehydamidoderivate, wie Acetessiganilid, -toluid und -xyloid in Anwendung kommen.

Die Eigenschaften der verschiedenen Farbstoffkombinationen werden in vorstehender Tabelle erläutert.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 158148, betreffend ein Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe, darin bestehend, daß an Stelle der dort genannten Diazoverbindungen der Amidosalicylsäurederivate solche der o-Amidophenolsulfosäure und deren Substitutionsprodukte zur Anwendung kommen.

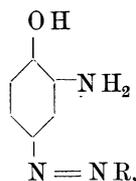
No. 174106. (D. 16002.) Kl. 22 a. WÜLFING, DAHL & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BARMEN.

Verfahren zur Darstellung von m-Amino-p-oxyazofarbstoffen.

Vom 21. Juni 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Farbstoffe vom Typus

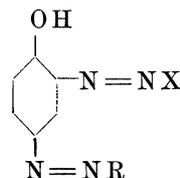


worin R den Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffes oder eines Substitutionsproduktes desselben bezeichnet, sind bislang nicht bekannt geworden. Diese m-Amino-p-oxyazofarbstoffe, die also die Gruppen NH_2 und OH in ein und demselben Benzolkern, und zwar in der Orthostellung zueinander, enthalten, können auf zweierlei Weisen dargestellt werden:

1. indem man in den durch Kupplung von Diazoverbindungen mit o-Nitrophenol erhältlichen Azofarbstoffen die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, oder

2. indem man die aus einer Diazoverbindung und o-Acetylaminophenol dargestellten Azofarbstoffe entacetyliert.

Die so hergestellten m-Amino-p-oxyazofarbstoffe können nicht nur als solche in der Färberei und Druckerei Verwendung finden, sondern sie können auch infolge der Gegenwart einer diazotierbaren Aminogruppe als Ausgangsprodukte für die Herstellung wertvoller Disazofarbstoffe vom Typus



dienen. In dieser Formel bedeutet X den Rest eines kupplungsfähigen Amins, Phenols oder dergl.

Zur Erläuterung des neuen Verfahrens dienen folgende Beispiele:

1. Darstellung des Sulfanilsäure-azo-o-Nitrophenols und Reduktion desselben zur m-Amino-p-oxyazobenzolparasulfosäure (Sulfanilsäure-azo-o-Aminophenol).

Das Sulfanilsäure-azo-o-Nitrophenol ist schon vor vielen Jahren von Grieb (Berl. Ber. 11, 2195) durch Einwirkung von diazotierter Sulfanilsäure auf o-Nitrophenol dargestellt worden. Späterhin wurde es von E. Täuber (Berl. Ber. 26, 1872) noch auf einem anderen Wege, durch Nitrierung der p-Oxyazobenzolparasulfosäure, gewonnen. Um dasselbe in Sulfanilsäure-azo-o-Aminophenol überzuführen, wird es in wäßriger Lösung mit Schwefelnatrium oder einem ähnlich wirkenden Reduktionsmittel behandelt. Man löst z. B. 34,5 kg des Natriumsalzes des Sulfanilsäure-azo-o-Nitrophenols in 400 kg Wasser, versetzt die Lösung mit 40 kg kristallisiertem Schwefelnatrium und erwärmt einige Stunden auf 40 bis

60° C. Aus der erkalteten und schwach angesäuerten Reduktionsmasse wird das Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-o-Aminophenols ausgesalzen und aus Wasser umkristallisiert. Es bildet hell messinggelbe Kristalle, die sich in Wasser leicht mit orange-gelber Farbe lösen. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht in dieser Lösung ein gelblichweißer Niederschlag, der auf Zusatz von Nitrit in die gelb gefärbte Diazoverbindung übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst das m-Amino-p-oxyazobenzolsulfosaure Natrium mit gelber Farbe.

2. Darstellung des Sulfanilsäure-azo-o-Acetylaminophenols und Abspaltung der Acetylgruppe aus demselben.

Die aus 19,5 kg sulfanilsaurem Natrium in bekannter Weise dargestellte Diazosulfanilsäure wird in eine kalt gehaltene alkalische

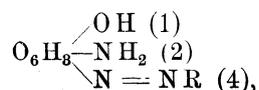
Lösung von 16,5 kg o-Acetylaminophenol eingetragen. Man läßt die Mischung 24 Stunden stehen, erwärmt sie dann und salzt den gebildeten Azofarbstoff aus; er wird abfiltriert und gepreßt. Die feuchten Preßkuchen werden mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt; die Abspaltung der Acetylgruppe geht leicht vor sich. Die Reaktionsmasse wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und zur Abscheidung des m-Amino-p-oxyazobenzolsulfosauren Natriums mit Kochsalz versetzt. Der so erhaltene Farbstoff besitzt dieselben Eigenschaften wie der nach dem ersten Verfahren hergestellte.

Die Eigenschaften der wichtigsten Vertreter der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

o-Amino-phenolazo-	Aussehen des Farbstoffes	Verhalten gegen Wasser	Verhalten gegen Säuren	Verhalten gegen konz. Schwefelsäure	Verhalten gegen Natronlauge	färbt Wolle	
						direkt	nachchromiert
Sulfanilsäure	gelbes Pulver	leicht löslich mit oranger Farbe	fällt aus	löst sich mit hellgelber Farbe	Nuancenveränderung nach rot	dunkelorange	gelbbraun
Metanilsäure	olivbraunes Pulver	leicht löslich mit gelbbrauner Farbe	bleibt in Lösung, Nuancenveränderung nach gelb	löslich mit hellgelber Farbe	desgl.	gelbbraun	gelbbraun
Naphthionsäure	hellbraunes Pulver	leicht löslich mit gelbbrauner Farbe	fällt aus	löslich mit violetter Farbe	desgl.	rotbraun	braun
o-Toluidinsulfosäure	dunkelbraunes Pulver	schwer löslich mit brauner Farbe	fällt aus	löst sich mit orange-gelber Farbe	desgl.	gelbbraun	gelbbraun
p-Toluidinsulfosäure	braunes Pulver	schwer löslich mit brauner Farbe	fällt aus	löst sich mit gelber Farbe	desgl.	orangebraun	gelbbraun
m-Nitranilinsulfosäure	schwarzbraunes Pulver	schwer löslich mit gelber Farbe	Nuancenveränderung nach gelb	löst sich mit gelber Farbe	desgl.	rotbraun	rotbraun
1:5 α-Naphthylaminsulfosäure	braunes Pulver	leicht löslich mit gelbbrauner Farbe	fällt aus	löst sich mit roter Farbe	desgl.	gelbbraun	gelbbraun
Clevesche α-Naphthylaminsulfosäure	gelbbraunes Pulver	leicht löslich mit gelber Farbe	fast unverändert	löst sich mit rotvioletter Farbe	desgl.	gelb	olivbraun.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von m-Amino-p-oxyazofarbstoffen vom Typus



darin bestehend, daß entweder o-Nitrophenol mit Diazoverbindungen kombiniert und der entstandene Farbstoff mit Schwefelnatrium oder dergl. reduziert wird, oder o-Acetylaminophenol mit Diazoverbindungen gekuppelt und der so erhaltene Farbstoff verseift wird.

No. 157495. (O. 4453.) KL. 22 a. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 1. September 1904. — Erteilt den 21. November 1904.

Im Patent 155044 sind braune Beizenfarbstoffe beschrieben, welche durch Kuppelung der sulfierten Diazonaphthaline mit m-Oxydiphenylamin entstehen.

Verwendet man an Stelle der Diazonaphthaline heteronucleare Diazonaphthole, so erhält man Farbstoffe, welche gleichfalls den Charakter von Beizenfarbstoffen und außerdem gute Walk- und Lichtecktheit besitzen. Der Eintritt der Hydroxylgruppe in den Naphthalinkern des Farbstoffmoleküls wirkt nun in einer ganz eigenartigen und nicht vorauszusehenden Weise: die nachchromierten Färbungen auf Wolle sind vorzüglich potttingecht und übertreffen in dieser Hinsicht die Farbstoffe des Patentes 155044 wesentlich. Um einen möglichst glatten Verlauf der Farbstoffbildung zu erreichen, empfiehlt es sich, die Kombination der Diazonaphtholsulfosäuren mit m-Oxydiphenylamin in schwach saurer Lösung vorzunehmen.

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

59,65 Teile 2·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure werden mit 125 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 19 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Bei etwa 15° C läßt man zu der Suspension der Diazoverbindung eine Lösung von 49 Teilen m-Oxydiphenylamin in 69,5 Teilen Natronlauge 35° Bé. und 300 Teilen Wasser fließen und fügt dann noch 136 Teile Natriumacetat hinzu.

Ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, so wird mit Soda neutralisiert und der Farbstoff nach Erwärmen auf etwa 70° ausgesalzen und getrocknet. Er bildet ein bräunlichschwarzes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbbrauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge etwas

dunkler, durch Salzsäure wird daraus der Farbstoff als rotbrauner Niederschlag gefällt.

Die färberischen Eigenschaften einiger nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Farbstoffe sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Farbstoff aus m-Oxydiphenylamin in saurer Lösung kombiniert mit der Diazoverbindung aus:	färbt Wolle	
	in saurem Bade	nachchromiert
2·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure . . .	rötlichbraun	dunkelbraun
2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure . . .	orange	dunkles Rotbraun
1·5-Amidonaphthol-6-sulfosäure . . .	gelbbraun	gelblich-dunkelbraun
2·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure .	rotbraun	dunkles Rotbraun
1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure .	rötlichviolett	braunviolett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man m-Oxydiphenylamin in saurer Lösung mit sulfierten heteronuclearen Diazonaphtholen kombiniert.

A. P. 767070 vom 9. August 1904, Laska (K. Oehler). E. P. 13941 vom 20. Juni 1904. Fr. P. 345128 Zusatz vom 13. Juni 1904.

No. 173248. (O. 4454.) KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.*Zusatz zum Patente 157495 vom 13. Februar 1904.*

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 12. März 1906. — Erteilt den 5. Juni 1906.

Im Patent 157495 sind Farbstoffe beschrieben, die durch Kombination der Sulfosäuren von heteronuclearen Diazonaphtholen

Friedlaender. VIII.

mit m-Oxydiphenylamin entstehen, und beim Nachchromieren wertvolle potttingechte braune Nuancen liefern. Dasselbst ist darauf hinge-

wiesen, daß die Pottingechtheit durch die eigenartige Wirkung der Hydroxylgruppe in Naphthalinkern des Farbstoffmoleküls erzielt wird. Diese Wirkung bleibt erhalten, wenn in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle von m-Oxydiphenylamin m-Aminophenol angewendet und in saurer Lösung kombiniert wird. Die so erhaltenen Farbstoffe liefern beim Nachchromieren ebenfalls vollständig pottingechte braune Färbungen, zeichnen sich aber vor denjenigen des Hauptpatentes durch einen noch schöneren gelben Überschein aus.

Monoazofarbstoffe, die durch Kombination von Sulfosäuren heteronuclearer Diazonaphthole mit m-Aminophenol in saurer Lösung entstehen, sind in der Literatur noch nicht beschrieben. Zwar sind Polyazofarbstoffe bekannt, die sich von p-Diaminen ableiten und Aminonaphtholsulfosäuren in Mittelstellung und m-Aminophenol in Endstellung enthalten; diese Farbstoffe dienen aber ganz anderen Zwecken, es sind Baumwollfarbstoffe. Die eigenartige Wirkung der Hydroxylgruppe der Diazonaphtholsulfosäuren, wie sie in vorliegendem Verfahren zutage tritt, findet sich nirgends angedeutet.

Im Patent 150914, Kl. 22 a, sind Farbstoffe beschrieben, die durch Kombination von Diazonaphthalinsulfosäuren mit m-Aminophenol in saurer Lösung entstehen. Deren nach-

chromierte Färbungen sind aber nicht pottingecht; dem bekannten gegenüber bedeutet daher vorliegendes Verfahren einen wesentlichen technischen Fortschritt.

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

23,9 Teile 2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure werden mit 50 Teilen Salzsäure von 20° Bé. und 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zu der Suspension der Diazoverbindung gibt man eine Lösung von 11,5 Teilen m-Aminophenol und darauf 54 Teile Natriumacetat. Ist keine Diazoverbindung mehr nachweisbar, so wird erwärmt und der Farbstoff am besten aus saurer Lösung ausgesalzen und nach dem Trocknen mit 5 Teilen Soda gemischt. Er bildet so ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser mit gelbbrauner und in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe löst. Die wäßrige Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge etwas roter, durch Salzsäure wird daraus der Farbstoff in braunen Flocken gefällt.

An Stelle von m-Aminophenol können auch diejenigen seiner Homologen verwendet werden, bei denen die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. Aus folgender Tabelle sind die Eigenschaften einiger nach vorliegendem Verfahren darstellbarer Farbstoffe zu ersehen:

Diazoverbindung aus	in saurer Lösung kombiniert mit	färbt Wolle	
		in saurem Bade	nachchromiert
2 : 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure	m-Aminophenol	gelbkastanienbraun	dunkelgelbbraun
2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure	m-Aminophenol	kastanienbraun	dunkelgelbbraun
2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure	Aminokresol $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} =$ 1 : 2 : 4	kastanienbraun	dunkelgelbbraun
1 : 5-Aminonaphthol-6-sulfosäure	m-Aminophenol	hellbraun	graubraun
2 : 8-Aminonaphthol-3 : 6-disulfosäure	m-Aminophenol	gelbkastanienbraun	gelbbraun
1 : 8-Aminonaphthol-3 : 6-disulfosäure	m-Aminophenol	rotbraun	dunkelbraun.

Patent-Ausspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man das in dem Verfahren des Patentes

157495 angewendete m-Oxydiphenylamin durch m-Aminophenol oder solche Homologe desselben ersetzt, bei denen die Para-Stellung zur Aminogruppe frei ist.

No. 169579. (S. 17568.) KL. 22 a. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.

Vom 6. Februar 1903.

Ausgelegt den 27. November 1905. — Erteilt den 19. Februar 1906.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung neuer Azofarbstoffe.

Es wurde gefunden, daß gewisse Farbstoffe der Zusammensetzung $RN=NR^1$, wobei R den Rest eines Benzolderivates und R^1 m-Amidophenol bezeichnet, bemerkenswerte Eigenschaften besitzen, sowohl hinsichtlich der Lebhaftigkeit und der Intensität wie auch des Glanzes der damit zu erzielenden Färbungen.

Beispielsweise stellen die durch Kupplung der Diazoverbindungen der m- und der p-Sulfanilsäure mit m-Amidophenol entstehenden Produkte Farbstoffe von dunklerer Nuance und von größerem Färbevermögen dar als diejenigen, welche nach dem in der Patentschrift 71229 beschriebenen Verfahren dadurch erhalten werden, daß dieselben Diazoverbindungen mit m-Amidophenolsulfosäure gekuppelt werden.

Gewisse dieser Azokörper, insbesondere diejenigen, welche von diazotierten Amido-o-oxycarbonsäuren oder o-Amidophenolen abstammen, sind befähigt, auf Metallbeizen zu ziehen und die Faser unter Bildung von Chromlacken anzufärben.

Die Kupplung kann in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung erfolgen. Je nach Art der Kupplung unterscheiden sich in einzelnen Fällen die Produkte in gewissen Eigenschaften voneinander, insbesondere was die Färbung in konzentrierter Schwefelsäure betrifft, wie dies aus der umstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Beispiel 1.

18 kg Parasulfanilsäure werden durch Zusatz von 25 kg Salzsäure und 7 kg Natriumnitrit in eine Diazoverbindung übergeführt und diese einer Lösung von 11 kg Metaamidophenol in 500 l Wasser zugesetzt.

Man kann durch Zusatz von 50 kg essigsaurem Natron zu der Reaktionsflüssigkeit die Reaktion befördern. Auch kann man das essigsaure Natron durch 20 kg kohlenensaures Natron oder 20 kg Ätznatron von 40° Bé. ersetzen.

Der Farbstoff wird durch Aussalzen isoliert.

Man erhält so in saurer Lösung einen in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslichen Farbstoff, welcher Wolle im Säurebade gelb anfärbt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlicher Orangefarbe löst; in alkalischer Lösung erhält man einen mit lebhafter braun-

gelber Farbe in Wasser löslichen Farbstoff, welcher auf Wolle eine fast gleiche Nuance gibt, aber in Schwefelsäure mit lebhaft gelbbrauner Farbe löslich ist.

In diesem Beispiel kann man die p-Sulfanilsäure durch die m-Sulfanilsäure, die Anilindisulfosäure 1:2:4 und 1:3:5, die m-Nitranilinsulfosäure (Nietzki), das p-Amido-p-nitro-o-sulfodiphenylamin, die Metaamidobenzoesäure, die p-Amidophenol-o-sulfosäure ersetzen.

Beispiel 2.

27 kg o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure (Kalisalz) nach der Patentschrift 93443 werden bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe von 35 kg Salzsäure und 6 kg Natriumnitrit in einer Gesamtmenge von etwa 1000 l Wasser diazotiert. Das erhaltene Diazoderivat wird einer Lösung von 11 kg m-Amidophenol in 500 l Wasser zugesetzt.

Die Vereinigung der Komponenten wird erleichtert durch Zusatz von 50 kg essigsaurem Natron und Umrühren bis zur vollständigen Auflösung. Der Farbstoff wird durch Kochsalz niedergeschlagen. Er färbt im Säurebade Wolle rötlichbraun und ergibt mit metallischen Beizmitteln auf Wolle verschiedene Nuancen:

Auf Chrom bläulich-braunrot; auf Tonerde johannisbrotrot, auf Eisen kastanienbraun.

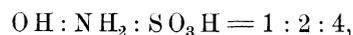
Die Kupplung kann sowohl in Mineralsäure oder Essigsäure enthaltenden Lösungen als auch in neutraler oder alkalischer Lösung vorgenommen werden.

Die auf diese verschiedenen Arten erhaltenen Farbstoffe sind indessen nicht identisch; beispielsweise löst sich das in essigsaurer Lösung erhaltene Produkt in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, während das in alkalischer Lösung erhaltene sich mit rotbrauner Farbe löst.

In diesem Beispiel kann man die o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure



durch die o-Amido-p-phenolsulfosäure



die Pikraminsäure, die p-Amidosalicylsäure und die o-Amido-p-kresol-o-karbonsäure ersetzen.

Diazverbindungen erhalten aus	Art des Reaktionsmittels	Nuance auf Wolle	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure
p-Sulfanilsäure	mineralsauer oder essigsauer	Säurebad — gelb	bräunlichorange
m-Sulfanilsäure	mineralsauer oder essigsauer	Säurebad — gelb	grünlichorange
Anilindsulfosäure 1:2:4	mineralsauer oder alkalisch	Säurebad — gelb	gelbbraun
Anilindsulfosäure 1:3:5	mineralsauer oder alkalisch	Säurebad — gelb	gelbbraun
m-Nitranilinsulfosäure (Nietzki)	mineralsauer oder essigsauer	Säurebad — grünlichgelb	orangebraun
p-Amido-p ¹ -nitro-o ¹ -sulfodiphenylamin	essigsauer	Säurebad — rötlich kastanienbraun	braunschwarz
Metaamidobenzoesäure	essigsauer	Säurebad — gelb	braungelb
p-Amidophenol-o-sulfosäure	essigsauer	kurkumagelb	rotbraun
o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NO}_2 =$ 1 : 2 : 4 : 6	essigsauer alkalisch	Säurebad — braun auf Chrom — bläulichbraun auf Tonerde — johannisbrotrot auf Eisen — braun auf Chrom — violettbraun	braun braunrot
o-Amidophenol-p-sulfosäure $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} =$ 1 : 2 : 4	essigsauer oder alkalisch	auf Chrom — braun	rotbraun
Pikraminsäure	essigsauer	auf Chrom — violettbraun auf Eisen — rötlichbraun	braunrot
p-Amidosalicylsäure	essigsauer	Säurebad — gelbbraun auf Chrom — rothbraun auf Eisen — goldkäufer- kastanienfarbig	rotbraun
o-Amido-p-kresol-o-karbonsäure	essigsauer	Säurebad — braungelb auf Chrom — braunrot	rotbraun

auf m-Amidophenol einwirkend

Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Nuancen und die Färbungen der Farbstoffe sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, welche auf Wolle in neutralem oder saurem Bad mit oder ohne Anwendung metallischer Beizmittel gelbe bis dunkelbraune Nuancen ergeben, darin bestehend, daß man Metaamidophenol in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung mit den Diazoverbindungen der nachfolgenden Körper vereinigt:

p-Sulfanilsäure und m-Sulfanilsäure,
Anilindisulfosäure 1 : 2 : 4 und 1 : 3 : 5,

m-Nitranilinsulfosäure (Nietzki),
p-Amido-p-nitro-o-sulfodiphenylamin,
Metaamidobenzoessäure,
p-Amidophenol-o-sulfosäure,
o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure

(O H : N H₂ : N O₂ : S O₃ H = 1 : 2 : 6 : 4),

o-Amidophenol-p-sulfosäure

(O H : N H₂ : S O₃ H = 1 : 2 : 4),

Prikraminsäure,
p-Amidosalicylsäure,
o-Amido-p-kresol-o-karbonsäure.

No. 163645. (G. 20527.) KL. 22 a. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung brauner, nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.

Vom 5. November 1904.

Ausgelegt den 2. Juni 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Zur Darstellung brauner, chromierbarer Monoazofarbstoffe wurden bisher vorzugsweise o-Diazophenolderivate mit meta-Diaminen und deren Sulfosäuren usw. vereinigt. Triamidoderivate des Benzols haben für diesen Zweck bisher keine Verwendung gefunden. Es hat sich nun gezeigt, daß die vom 1 : 2 : 4- und 1 : 2 : 6-Triamidobenzol sich ableitenden Derivate zur Darstellung von braunen Chromierungsfarbstoffen vorzüglich geeignet sind, indem diese letzteren gegenüber den analogen Produkten aus meta-Diaminen bei gleicher Walk- und Lichtechtheit den Vorteil erheblich besserer Kupferechtheit aufweisen.

Die in Frage kommenden Triamidoderivate sind leicht zugänglich, indem man z. B. 1 : 3 : 4-Dinitrochlorbenzol, dessen Sulfosäure (N O₂ : N O₂ : Cl : S O₃ H = 1 : 3 : 4 : 5), ferner 2 : 6-Dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfosäure bzw. Dinitrochlorbenzoessäuren mit Basen der Benzol- und Naphthalinreihe sowie deren Sulfo- und Karbonsäuren usw. kondensiert und die entstandenen Kondensationsprodukte reduziert. Die Kondensation der Dinitrochlorbenzole oder deren Derivate mit Aminen bzw. deren Sulfo- und Karbonsäuren erfolgt entweder durch Kochen ihrer wäßrigen Lösung bzw. Suspension bei Gegenwart von Natriumacetat am Rückflußkühler oder durch Erhitzen unter Druck unter Verwendung von Magnesia. Behufs Über-

führung der erhaltenen Dinitroderivate in die entsprechenden Amidosäuren werden dieselben in üblicher Weise mit Reduktionsmitteln, wie Eisen und Essigsäure, Zinkstaub und dergl., behandelt. Die durch Umsetzen mit Soda erhältlichen Lösungen der Natriumsalze der Diamidosäuren können entweder direkt zur Farbstoffdarstellung verwendet oder auf die Säuren, sei es in Form ihrer Natriumsalze oder der freien Säuren, verarbeitet werden. Die Natriumsalze kristallisieren aus konzentrierter Lösung in Form feiner Blättchen oder auch dicker Kristallinsen aus. Dieselben sind in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich und bilden in reinem Zustande weiße Pulver, färben sich jedoch an der Luft, namentlich beim Trocknen infolge von Oxydation rasch grau bis violettgrau. Die freien Säuren können aus den Lösungen der Natriumsalze durch Zusatz von Mineralsäuren abgeschieden werden. Dieselben bilden nach dem Trocknen graue bis grauviolette Pulver und sind zum Teil schwer, zum Teil ziemlich leicht löslich in Wasser. Bisher dargestellt und zur Farbstoffdarstellung als geeignet befunden wurden die Diamidoderivate aus den Kondensationsprodukten von 1 : 3 : 4-Dinitrochlorbenzol und Metanilsäure, Sulfanilsäure, Naphthylaminsulfosäure 1 : 4, 1 : 6 und 1 : 8, 2 : 6-Dinitro-1-Chlorbenzol-4-sulfosäure bzw. 1 : 3-Dinitro-

4-Chlorbenzol-5-sulfosäure und Anilin, α - und β -Naphthylamin, Anthranilsäure, doch lassen sich auch die Homologen des Anilins und deren Sulfosäuren, sowie andere α - und β -Naphthylaminsulfosäuren mit demselben Erfolge verwenden.

Die Kombination der Diazophenolderivate mit den genannten Triamidobenzolderivaten vollzieht sich zum Teil schon in mineralaurer, besser in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung. Zur Erläuterung der Farbstoffdarstellung führen wir folgende Beispiele an.

Beispiel 1.

Die aus 20 kg Pikraminsäure in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung wird mit einer konzentrierten Auflösung von 30 kg des Natronsalzes der Diamidodiphenylaminsulfosäure (erhalten aus symmetrischer Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Anilin und nachfolgende Reduktion) vermischt. Unter gutem Rühren gibt man 30 kg Natriumacetat hinzu, wärmt nach einer Stunde auf 40° auf, trägt langsam 20 kg Soda ein und salzt den Farbstoff aus. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade rotbraune Töne, die bei der Nachbehandlung mit Chrom in ein tiefes Dunkelbraun von vorzüglicher Walkechtheit übergehen.

Beispiel 2.

Die wie in Beispiel 1 dargestellten Diazoverbindung der Pikraminsäure wird mit 30 kg der isomeren durch Kondensation von 1:3:4-Dinitrochlorbenzol und p-Sulfanilsäure und darauf folgende Reduktion erhaltene Diamidodiphenylaminsulfosäure in Acetatlösung vereinigt und im übrigen wie nach Beispiel 1 verfahren. Die Nuance ist ein gelbstichiges Braun.

Beispiel 3.

Die aus 15,4 kg Nitroamidophenol (NO_2 : NH_2 : $\text{OH} = 1:3:4$) dargestellte Diazoverbindung wird mit der aus asymmetrischer Dinitrochlorbenzolsulfosäure und Anilin erhaltenen Diamidodiphenylaminsulfosäure in essigsaurer Lösung gekuppelt und der Farbstoff in üblicher Weise aufgearbeitet. Er erzeugt auf Wolle ein rötliches bezw. bräunliches Gelb.

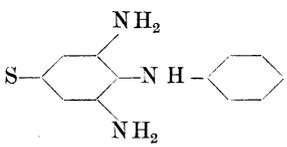
Beispiel 4.

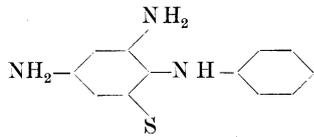
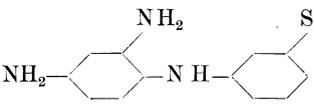
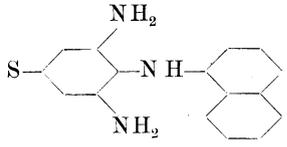
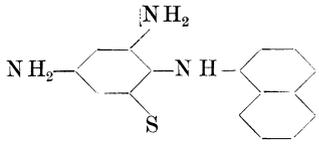
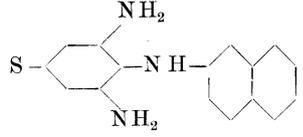
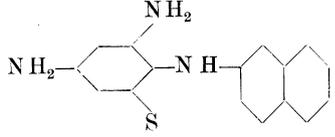
18,9 kg o-Amidophenolsulfosäure werden in möglichst konzentrierter Lösung diazotiert und mit einer gleichfalls möglichst konzentriert gehaltenen Lösung von 30,1 kg des Natronsalzes der im Beispiel 2 erwähnten Diamidodiphenylaminsulfosäure vermischt; unter Zugabe von 30 kg Natriumacetat findet allmählich Kupplung statt. Nach 4 Stunden wird auf 60° aufgewärmt, mit Soda alkalisch gemacht und ausgesalzen. Der Farbstoff liefert rötlich orange Töne, welche mit Chrom in ein namentlich durch Kupferechtheit ausgezeichnetes Braun umschlagen.

Beispiel 5.

Statt der im Beispiel 4 benutzten Diamidodiphenylaminsulfosäure wird hier Diamidophenyl-naphthionsäure verwendet, welche man durch Reduktion der aus Dinitrochlorbenzol 1:3:4 und Naphthionat 1:4 in Acetatlösung erhältlichen Dinitrophenyl-naphthionsäure gewinnt. Die Darstellung des Farbstoffes erfolgt in essigsaurer oder sodaalkalischer Lösung. Er färbt Wolle rotbraun bezw. chromiert gelbbraun an.

In nachfolgender Tabelle sind die Eigenschaften einer größeren Anzahl der neuen Farbstoffe zusammengestellt.

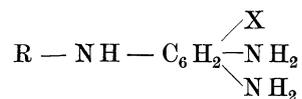
Diazoverbindung aus	Komponente	Farbe der Lösung in		Färbung auf Wolle	
		Wasser	konz. Schwefelsäure	sauer	nach chromiert
Pikraminsäure		rotgelb	karminrot	rotbraun	tiefbraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelb	gelbbraun	gelb	tiefbraun
o-Amidophenolsulfosäure	desgl.	gelb	gelbbraun	gelb	braun

Diazoverbindung aus	Komponente	Farbe der Lösung in		Färbung auf Wolle	
		Wasser	konz. Schwefelsäure	sauer	nachchromiert
Pikraminsäure		braun	rotviolett	braun	gelbbraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelbbraun	rotbraun	rotbraun	gelbbraun
Pikraminsäure		violettbraun	karmintrot	schwarzbraun	braun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelbbraun	rotbraun	rotbraun	braun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelbbraun	gelbbraun	orangebraun	braun
Pikraminsäure		braun	blau	rotbraun	braunolive
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelb	blau	gelb	tiefbraun
o-Amidophenolsulfosäure	desgl.	gelb	graublau	gelb	braun
Pikraminsäure		braun	grünblau	braun	gelbbraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	braun	blaugrün	rotbraun	olivebraun
Pikraminsäure		rotbraun	rotbraun	rotbraun	olivebraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelb	violettbraun	gelb	tiefbraun
Pikraminsäure		braun	violettbraun	braun	olivebraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	braun	olive	gelbbraun	olivebraun

Diazoverbindung aus	Komponente	Farbe der Lösung in		Färbung auf Wolle	
		Wasser	konz. Schwefelsäure	sauer	nachchromiert
Pikraminsäure		braun	violett	olivebraun	braun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	braun	violett	rotbraun	braun
Pikraminsäure		rotbraun	violett	braun	gelbbraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelbbraun	schwarzviolett	rotbraun	braun
Pikraminsäure		gelbbraun	karminrot	rotbraun	violettbraun
Nitro-o-amidophenol	desgl.	gelb	gelbbraun	gelb	violettbraun
Pikraminsäure		rotbraun	karminrot	rotbraun	gelbbraun.

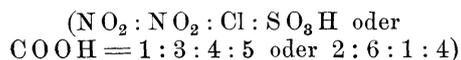
Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren, braunen Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man Derivate des 1:2:4- bzw. 1:2:6-Triamidobenzols der allgemeinen Formel



(wobei R ein Radikal der Benzol- oder Naphthalinreihe und X = Wasserstoff, SO₃H oder COOH bedeutet), wie solche durch Kondensation

von Basen der Benzol- und Naphthalinreihe bzw. deren Sulfosäuren oder Karbonsäuren mit 1:2:4-Chlordinitrobenzol oder Dinitrochlorbenzolsulfosäure bzw. -karbonsäure



und nachfolgende Reduktion erhalten werden, mit o-Diazophenolderivaten kombiniert.

Fr. P. 350361 vom 29. November 1904 A. P. 807289 vom 15. Juli 1905, Kröber (Gesellschaft für chemische Industrie). E. P. 25901 vom 28. November 1904.

No. 158149. (O. 4543.) Kl. 22a. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe.

Vom 14. Mai 1904.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

In der Patentschrift 134162 und deren Zusätzen sind beizenfärbende Monoazofarbstoffe aus Diazophenolen und Pyrazolonen beschrieben, welche sich durch ihre zwischen orange-gelb bis rot und rotbraun liegende Nuance auszeichnen. Diese helle Nuance wird der Wirkung des Pyrazolonringes zugeschrieben, da sonst Orthoamidophenolfarbstoffe dunkler und sogar die Farbstoffe aus Phenol und p-Kresol nachchromiert braun sind.

Man mußte nach dieser Angabe annehmen, daß es unmöglich sei, aus Amidophenolen und einfachen Benzolderivaten rote Beizenfarbstoffe zu erhalten.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Farbstoffe, welche durch Kombination der diazotierten 2:6-Nitroamidophenol-4-sulfosäure mit den Oxykarbonsäuren der Benzolreihe entstehen, beim Nachchromieren außerordentlich reine bordeauxrote Nuancen liefern.

Konnte nach der Angabe der eingangs erwähnten Patentschrift die erhaltene bordeauxrote Nuance der Farbstoffe nicht vorausgesehen werden, so mußte es andererseits auch fraglich erscheinen, ob die Reaktionsfähigkeit der Nitrodiazophenolsulfosäure gegenüber den schwer kombinierenden Oxykarbonsäuren noch eine genügend große sein würde.

Es hat sich denn auch gezeigt, daß die Farbstoffbildung mit Salizylsäure nicht genügend glatt verläuft, daß jedoch bei Anwendung von o- und m-Kresotinsäure



wesentlich bessere Resultate erhalten werden.

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

23,4 Teile 2:6-Nitroamidophenol-4-sulfosäure werden mit 45 Teilen Salzsäure 20° Bé.

und 6,9 Teilen Nitrit in gewöhnlicher Weise diazotiert. Die Diazolösung läßt man einfließen in die mit Eis gut gekühlte Lösung von 16 Teilen m-Kresotinsäure in 200 Teilen Wasser und 80 Teilen Natronlauge 35° Bé. Zur Vollendung der Farbstoffbildung rührt man 12 Stunden. Wegen der Leichtlöslichkeit des Farbstoffes säuert man zu seiner Isolierung die Kombinationsflüssigkeit mit Salzsäure an und fällt ihn durch Kochsalz vollständig aus. Nach dem Trocknen bildet der Farbstoff ein gelbrötliches Pulver; er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber, in Wasser mit rötlichorangeter Farbe. Die wäßrige Lösung wird durch Salzsäure wenig verändert, durch Natronlauge aber rot. Auf Wolle liefert der Farbstoff in saurem Bade ein Rötlichgelb, welches beim Nachchromieren nach gelblichbordeauxrot umschlägt.

Der entsprechende Farbstoff aus o-Kresotinsäure liefert beim Nachchromieren etwas bläulere Töne.

Diese Färbungen zeichnen sich durch eine vorzügliche Walk-, Licht- und Dekaturechtheit aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man 2:6-Nitroamidophenol-4-sulfosäure mit o- und m-Kresotinsäure



kombiniert.

Fr. P. 353270 vom 21. Januar 1905. E. P. 28596 vom 28. Dezember 1904. A. P. 787046 vom 7. Januar 1905, Laska (K. Oehler).

No. 167640. (C. 12183.) Kl. 22a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Azofarbstoffen.

Vom 22. Oktober 1903.

Ausgelegt den 2. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Das o-Nitro-o-amido-p-acetamidophenol, welches durch Dinitrierung von p-Acetamidophenol und partielle Reduktion des Dinitro-

derivats erhalten wird, läßt sich durch salpetrige Säure in eine orange-gelb gefärbte Diazoverbindung überführen, die sich mit Amidonaph-

thol- und Dioxynaphthalinsulfosäuren zu sehr wertvollen Farbstoffen vereinigt. Diese besitzen die Eigenschaft, Wolle in blauen Tönen zu färben, die durch Nachbehandlung grünstichiger und hervorragend wasch-, walk- und lichtecht werden. Die Farbstoffe egalisieren vorzüglich.

Von den analogen Derivaten des o-Nitro-o-amido-p-kresols und des o-Nitro-o-amido-p-chlorphenols, welche in den französischen Patentschriften 300275 und 312792 bzw. der Patentschrift 139213 erwähnt sind, unterscheiden sich die neuen Kombinationen namentlich durch ihre lebhafteren Töne und ihre hervorragende Egalisierungsfähigkeit.

21,1 kg Nitroamidoacetamidophenol werden in 100 l Wasser und 35 kg Salzsäure von 20° Bé. gelöst und die Lösung bei 0° mit 7,2 kg Nitrit versetzt. Die so erhaltene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 36 kg 1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure und 35 kg Soda eingetragen. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Der Farbstoff wird dann ausgesalzen und abfiltriert. Er färbt Wolle in saurem Bade blau, durch Nachchromierung geht die Farbe in Blaugrün über.

In analoger Weise werden andere Kombinationen dargestellt; die Färbbeeigenschaften der technisch wichtigsten sind folgende:

Farbstoff aus	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure	dunkelblau	schwarzblau
2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure	blauviolett	blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	blau	blaugrün
1·8-Amidonaphthol-2·4-disulfosäure	blau	blaugrün
1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	blau	grünlich blau
1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure	blau	grünlich blau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitro-o-diazo-p-acetamidophenol mit Amidonaphthol- oder Dioxynaphthalinsulfosäure, insbesondere 2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-4-sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-3·6-di-

sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-2·4-disulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure kombiniert.

E. P. 3096 vom 8. Februar 1904. Fr. P. 339142 vom 2. November 1903. Über die Darstellung von Nitroamino-p-acetaminophenol vergl. D. R. P. 172978 S. 134.

No. 179224. (C. 12427.) Kl. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 167640 vom 22. Oktober 1903.

Vom 21. Januar 1904.

Ausgelegt den 6. August 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Es wurde gefunden, daß nicht nur die aus Aminonaphtholsulfosäuren und Dioxynaphthalinsulfosäuren abgeleiteten Monoazoderivate des o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenols technischen Wert besitzen, sondern auch gewisse Naphtholsulfosäuren sehr wertvolle Kombinationen liefern. Diese sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft, daß die Nuance ihrer direkten Färbung beim Nachchromieren kaum verändert wird. Die nachbehandelten Färbungen sind vollkommen walk- und lichtecht. Die Farbstoffe zeigen ein hervorragendes Egalisierungsvermögen. Die Darstellung ergibt sich aus folgendem Beispiel:

21,1 kg o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol werden mit 7 kg Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung in die mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 25,5 kg 1·4-naphthol-sulfosaurem Natrium eingetragen. Nach etwa 12 Stunden ist die Reaktion beendet; man salzt dann den gelösten Farbstoff aus. Er färbt Wolle in saurem Bade direkt violett-blau. Durch Nachchromieren wird die Farbe vollkommen fixiert, ohne daß sich die Nuance verändert.

In analoger Weise werden folgende Farbstoffe gewonnen:

Farbstoff aus:	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
2·6-Naphtholsulfosäure	blauviolett	blauviolett
2·7-Naphtholsulfosäure	violettblau	schwarzblau
1·5-Naphtholsulfosäure	violettblau	violettblau.

Während der technische Vorteil der Produkte des Hauptpatents im wesentlichen in ihrer vorzüglichen Egalisierungsfähigkeit begründet ist, welche die hier beschriebenen Farbstoffe in gleichem Maße besitzen, kommt bei diesen die weitere Verbesserung hinzu, daß sie vor analog konstituierten Farbstoffen durch die weitaus schönere Nuance ausgezeichnet sind. So färbt beispielsweise der Farbstoff aus o-Amino-o-nitro-p-kresol und 2·6-Naphtholsulfosäure (in dem also Methyl an Stelle der Acetaminogruppe getreten ist) chromiert ein bräunliches Schwarzviolett (s. Patentschrift 139213), während der entsprechende Farbstoff

nach vorliegender Erfindung chromiert ein rötliches Dunkelblau färbt.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 167640, darin bestehend, daß die Diazoverbindung des o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenols mit Naphtholsulfosäuren, insbesondere 1·4-, 2·6-, 2·7-, 1·5-Naphtholsulfosäure kombiniert wird.

E. P. 3096 vom 8. Februar 1904. Fr. P. 339142, Zusatz vom 27. Januar 1904.

No. 156564. (C. 11586.) Kl. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen mit Hilfe der Acetyldiamidophenolsulfosäure.

Zusatz zum Patente 149106 vom 18. Januar 1903.

Vom 24. März 1903.

Ausgelegt den 21. Juli 1904. — Erteilt den 10. Oktober 1904.

Wie im Patent 149106 beschrieben wurde, vereinigt sich die Acetamidodiazophenolsulfosäure 1:3:4:5 mit β -Naphthol zu einem durch Egalisierungsfähigkeit, schöne Nuance, Intensität und Echtheit ausgezeichneten Farbstoffe. Es hat sich nun gezeigt, daß auch andere Amine und Phenole, mit jener Diazoverbindung kombiniert, Farbstoffe liefern, die analoge Vorzüge besitzen. An dem Herstellungsverfahren wird bei Anwendung der in

folgender Tabelle zusammengestellten brauchbaren Komponenten an Stelle des β -Naphthols nichts geändert.

Die Farbstoffe ziehen viel gleichmäßiger auf als die analogen Azoderivate, in denen an Stelle der Acetamidogruppen andere Gruppen, wie die Methyl-, Chlor-, Nitrogruppe substituiert sind. Besonders tritt ihre Egalisierungsfähigkeit auch bei Mischungen und beim Färben in stark saurer Flotte hervor.

Die Eigenschaften von einigen der wichtigsten Kombinationen ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Farbe der wäßrigen Lösung	Lösung in konzentrierter H_2SO_4	Färbung auf Wolle	
			direkt	chromiert
Resorzin	orange	orange	gelbbraun	violettbraun
1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	rot	blau	violett	dunkelblau
1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure . .	blauviolett	blauviolett	violett	dunkelblau
2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure	blauschwarz	violett	bordeaux	schwarz
1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure . .	violett	fuchsinrot	violett	schwarz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen nach Patent 149106, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des β -Naphthols Resorcin, 1·8-Dioxynaphthalin-4-

sulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure, 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure tritt.

Fr. P. 337011, Zusatz vom 25. Juli 1904.

No. 167257. (C. 11900.) KL. 22 a.

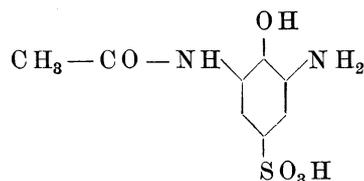
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen.

Vom 8. Juli 1903.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 4. Dezember 1905.

Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften wie die in der Patentschrift 156564 beschriebenen werden erhalten, wenn man an Stelle der dort verwendeten Acetyldiamidphenolsulfosäure die isomere Säure



verwendet, welche man durch Reduktion des Acetylderivats der Nitroamidphenolsulfosäure



erhält.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert:

24,6 kg Acetdiamidphenolsulfosäure werden mit 12 kg Soda in 250 l Wasser gelöst; in die auf 0° abgekühlte, mit 40 kg Salzsäure 20° B \acute{e} . versetzte Lösung werden allmählich 6,9 kg Nitrit eingetragen. Hierbei bildet sich die gelbgefärbte Diazoverbindung, die sich zum Teil in kristallinischer Form ausscheidet. Man läßt sie in die Lösung von 36 kg 1·8·3·6-Amidonaphtholdisulfosäure und 35 kg Soda einlaufen und fällt den gebildeten Farbstoff nach etwa 12 Stunden mit Salz aus. Er färbt Wolle direkt in saurem Bade violett. Die Farbe verwandelt sich bei der Nachbehandlung mit Bichromat in Blauschwarz. Diese Färbung ist außerordentlich gleichmäßig und besitzt hervorragende Wasch-, Walk- und Lichtechtheit. In entsprechender Weise läßt sich eine große Anzahl anderer Monoazokombinationen herstellen. Die Färbeeigenschaften der wichtigsten sind aus nebenstehender Tabelle ersichtlich.

Das Egalisierungsvermögen dieser Farbstoffe ist wesentlich besser als das der ent-

Kombinationen mit:	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
β -Naphthol	braunrot	violett-schwarz
Resorzin	bräunlich-gelb	bordeauxrot
1·8·4-Dioxynaphthalin-sulfosäure	rotviolett	schwarzviolett (bläulich)
1·8·3·6-Dioxynaphthalindisulfosäure	rotviolett	dunkelblau
2·3·6-Amidonaphthol-sulfosäure	braunrot	violett-schwarz
1·8·3·6-Amidonaphtholdisulfosäure	rotviolett	grün-schwarz
1·8·4-Amidonaphthol-sulfosäure	rotviolett	grün-schwarz (bläulich).

sprechenden bekannten Farbstoffe aus o-Amidophenol-p-sulfosäure, o-Amidokresol-p-sulfosäure und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung chromierbarer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß Acetyldiamidphenolsulfosäure



diazotiert und mit folgenden Komponenten verbunden wird: β -Naphthol, Resorzin, 1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure, 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-4-sulfosäure.

Fr. P. 337011, Zusatz vom 20. Juli 1903.

No. 162069. (C. 12124.) KL. 22 a.
LEOPOLD CASELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.

Vom 30. September 1903.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 13. Juni 1905.

Im Patent 149106 und seinen Zusätzen ist eine Reihe wertvoller, durch Chromierung fixierbarer und auf Chromsud färbender Azofarbstoffe beschrieben, welche sich von der Sulfosäure des p-Acetamido-o-amidophenols ableiten. Es hat sich nun gezeigt, daß sich die wertvollen Eigenschaften dieser Gruppe, besonders ihre hervorragende Egalisierungsfähigkeit und Echtheit, in noch höherem Maße bei den Azoderivaten des unsulfurierten p-Acetamido-o-amidophenols vorfinden. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von anderen nicht sulfurierten parasubstituierten Azoderivaten des o-Amidophenols, insbesondere den aus o-Amido-p-kresol erhältlichen Farbstoffen durch ihre grünlichere Nuance, sowie namentlich durch wesentlich bessere Löslichkeit und ein hervorragendes Egalisierungsvermögen sowie durch ihre Lichtechtheit. Das p-Acetamido-o-amidophenol erhält man in glatter Weise durch Nitrierung und Reduktion des p-Acetamidophenols. Es bildet farblose, bei 249° C schmelzende Blättchen; mit salpetriger Säure behandelt, geht es in eine

leicht lösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung über, die mit den Sulfosäuren der Amidonaphthole und Dioxynaphthaline kombiniert, wertvolle Farbstoffe liefert.

Beispiel:

16,6 kg p-Acetamido-o-amidophenol werden unter Zusatz von 11 kg Soda in 500 l Wasser gelöst. Man kühlt auf 0° und gibt 46 kg Salzsäure 20° Bé. und 7,2 kg Nitrit hinzu. Die Lösung der Diazoverbindung läßt man in die mit Eis gekühlte Lösung von 24 kg 1-8-Amidonaphthol-4-sulfosäure und 35 kg Soda einlaufen. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man fällt den Farbstoff mit Kochsalz, filtriert und trocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade blauviolett; durch Nachbehandeln mit Bichromat geht die Färbung in ein echtes Schwarzblau über.

In analoger Weise werden folgende Farbstoffe erhalten:

Produkt aus	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
1-8-Amidonaphthol-5-sulfosäure	blauviolett	schwarzblau
2-3-Amidonaphthol-6-sulfosäure	granatrof	schwarzviolett
2-6-Amidonaphthol-8-sulfosäure	bordeaux	schwarz
2-5-Amidonaphthol-7-sulfosäure	rot	schwarzviolett
1-8-Amidonaphthol-3-6-disulfosäure	blauviolett	schwarzblau
1-8-Amidonaphthol-2-4-disulfosäure	blauviolett	schwarzblau
1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	blauviolett	schwarzviolett
1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure	violett	dunkelblau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß die Diazoverbindung des p-Acetamido-o-amidophenols kombiniert wird mit Sulfoderivaten der Amidonaphthole oder Dioxynaphthaline, insbesondere: 1-8-Amidonaphthol-4-sulfosäure, 1-8-Amidonaphthol-5-sulfosäure, 2-3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 2-6-Amidonaphthol-8-

sulfosäure, 2-5-Amidonaphthol-7-sulfosäure, 1-8-Amidonaphthol-3-6-disulfosäure, 1-8-Amidonaphthol-2-4-disulfosäure, 1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure.

Fr. P. 339090 vom 9. Oktober 1903. (Enthält gleichzeitig die Darstellung von p-Acetamido-o-aminophenol). Über weitere nachchromierbare Azoderivate vergl. D. R. P. 172643 S. 597.

No. 177622. (C. 18094.) Kl. 22 a.

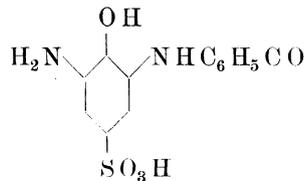
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 26. Oktober 1903.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Im Patent 167257 wurden Monoazofarbstoffe beschrieben, welche man durch Kuppeln der Diazoverbindung der o-o-Acetyldiaminophenol-p-sulfosäure mit verschiedenen Komponenten erhält. Diese Monoazofarbstoffe besitzen als nachchromierbare Wollfarbstoffe einen hohen, technischen Wert. In weiterer Bearbeitung der Derivate der Diaminophenolsulfosäure wurde nun gefunden, daß auch die einseitig benzylierte Diaminophenolsulfosäure:



diazotiert und mit den verschiedenartigsten Komponenten gekuppelt, Monoazofarbstoffe liefert, die — auf der Faser mit Chromsalzen behandelt — in ebenso echte Lacke übergehen wie die Farbstoffe aus der Acetyldiaminophenolsulfosäure. Ebenso wie letztere zeichnen sich die neuen Monoazofarbstoffe aus Benzoyldiaminophenolsulfosäure vorteilhaft aus durch vorzügliche Egalisierungsfähigkeit beim Färben.

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

30,8 Teile Benzoyldiaminophenolsulfosäure werden in Wasser unter Zusatz der berechneten Menge Alkali gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit 35 Teilen Salzsäure 21° B \acute{e} . versetzt, wobei die Benzoyldiaminophenolsulfosäure in fein verteilter Form ausfällt. Man diazotiert nun unter Zusatz von 7,2 Teilen technischen Nitrit, bis alle Benzoyldiaminophenolsulfosäure als Diazoverbindung klar in Lösung gegangen ist und läßt die Diazolösung in eine sodaalkalisch gehaltene Auflösung von 16 Teilen Dioxynaphthalin — 1 : 5 in 24 Teilen Natronlauge von 40° B \acute{e} . einlaufen. Die Farbstoffverbindung ist bald beendet und der fertige Farbstoff wird durch Aussalzen aus der blaviolett gefärbten Kuppelungsflüssigkeit ausgefällt, filtriert und getrocknet. Er stellt ein schwarzes, bronzeglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser mit blavioletter Farbe löst. Auf Zusatz von Natronlauge zur wäßrigen Lösung schlägt die Farbe nach rotviolett um. Die Lösung des Farbstoffs in konzentrierter Schwefelsäure sieht grün aus. In saurem Bade auf Wolle gefärbt liefert der Farbstoff ein Rotbraun, das vorzüglich egalisiert, bei sehr gut erschöpftem Farbbade. Nachchromiert schlägt die Nuance in ein tiefes blaustichiges Schwarz um, das in bezug auf Walk-, Blut-, Wasch- und Säure-

Farbstoff aus diazotierter Benzoyldiaminophenolsulfosäure und	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
Resorzin	braungelb	bordeaux
α -Naphthol	braun	graubraun
β -Naphthol	braunrot	schwarzviolett
α -Oxynaphthoesäure	gelbbraun	violettbraun
β -Oxynaphthoesäure	schwarzbraun	violettschwarz
m-Toluyldiamin	braun	dunkelbraun
m-Aminophenol	gelbbraun	braunviolett
2-7-Dioxynaphthalin	rotbraun	violettschwarz
1-4-Naphtholsulfosäure	bordeaux	schwarzviolett
1-5-Naphtholsulfosäure	bordeaux	schwarzviolett
2-6-Naphtholsulfosäure	braunrot	violettschwarz
2-7-Naphtholsulfosäure	braunrot	violettschwarz
2-5-7-Aminonaphtholsulfosäure	ziegelrot	schwarzblau
1-8-4-Aminonaphtholsulfosäure	violett	dunkelgrün
1-8-3-6-Aminonaphtholdisulfosäure	violett	dunkelgrün
1-8-3-6-Dioxynaphthalindisulfosäure	violett	dunkelblau
Phenylmethylpyrazolon	orangegeb	ziegelrot
Phenylmethylpyrazolonkarbonsäure	orangegeb	ziegelrot
Phenylmethylpyrazolonsulfosäure	orangegeb	ziegelrot.

kochechtheit den weitestgehenden Anforderungen der Echtwollfärberei entspricht.

Beispiel 2.

30,8 Teile Benzoyldiaminophenolsulfosäure werden, wie unter Beispiel 1 beschrieben, diazotiert, in schwach sodaalkalischer Lösung mit 11 kg m-Phenylendiamin gekuppelt, der Farbstoff durch Kochsalz gefällt und getrocknet. Er ist ein braunes Pulver, das sich leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser löst. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot. Er färbt auf Wolle in saurem Bade ein Gelbbraun; die Farbbäder werden gut erschöpft. Beim Nachchromieren resultiert ein gelbstichiges tiefes Braun, dessen Echtheits-

eigenschaften die gleichen vorzüglichen sind wie die des Farbstoffs von Beispiel 1.

In analoger Weise lassen sich eine große Anzahl weiterer Kombinationen herstellen, von denen die wichtigsten in vorstehender Tabelle charakterisiert sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte Monobenzoyl-o-o-diaminophenol-p-sulfosäure mit Phenolen, Naphtholen, Aminophenolen, m-Diaminen, Dioxynaphthalinen, Aminonaphtholen, Pyrazolonen und deren Sulfo- und Karbonsäuren kuppelt.

No. 167258. (C. 11973.) Kl. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.

Vom 4. August 1903.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 4. Dezember 1905.

Wird die p-Acetylalkylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure, welche man durch Sulfurierung, Nitrierung und Reduktion des Acetylalkyl-p-amidophenols erhält, mit salpetriger Säure behandelt, so geht sie in eine gelb gefärbte, leicht lösliche Diazoverbindung über, die, mit Aminen und Phenolen kombiniert, wertvolle beizenfärbende Monoazofarbstoffe liefert. Diese sind durch lebhafte Nuancen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheit ausgezeichnet.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

27,4 kg p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure werden mit 11,5 kg Natronlauge 40° Bé. in 500 l Wasser gelöst; man kühlt auf 0° und setzt dann rasch hintereinander 46,4 kg Salzsäure und 7,2 kg Nitrit hinzu. Sobald Lösung eingetreten, läßt man die Diazoverbindung in die kalt gehaltene, wäßrige Lösung von 15 kg β -Naphthol, 12,5 kg Lauge

und 21 kg Soda einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich hierbei aus; er löst sich in reinem Wasser mit blauer Farbe. Wolle wird in saurem Bade rotbraun gefärbt. Durch Nachbehandlung mit Bichromat geht die Farbe in violettschwarz über.

Oder: 27,4 kg p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure werden, wie oben angegeben, diazotiert; dann läßt man eine neutrale Lösung von 36 kg 1-8-Dioxynaphthalin-3-6-disulfosäure in 200 l Wasser hinzuffießen und gibt 41 kg Natriumacetat hinzu. Nach 24 Stunden wird der gebildete Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Seine wäßrige Lösung ist rot gefärbt. Er färbt Wolle in saurem Bade violett. Durch Nachchromierung geht die Farbe in ein echtes Dunkelblau über.

Die Färbereigenschaften einiger anderen Kombinationen ergeben sich aus nachfolgender Tabelle:

Farbstoff aus diazotierter p-Acetyläthylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure und	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
Resorzin	braun	dunkelrot
1-8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	violett	rötlich dunkelblau
2-3-Amidonaphthol-6-sulfosäure	braun	dunkelviolet
1-8-Amidonaphthol-3-6-disulfosäure	rotviolett	grün-schwarz
1-8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	violett	grünblau.

Das Egalisierungsvermögen dieser Kombinationen ist wesentlich besser als das der entsprechenden bekannten Farbstoffe aus o-Amidophenol-p-sulfosäure, o-Amidokresol-p-sulfosäure und o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen durch Kombination

der Diazoverbindung der p-Acetylkylamido-o-amidophenol-o-sulfosäure mit folgenden Komponenten: Resorzin, β -Naphthol, 1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, 1·8-Dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure, 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure, 1·8-Amidonaphthol-4-sulfosäure.

Fr. P. 338980 vom 12. August 1903.

No. 170819. (C. 11771.) Kl. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe.

Vom 24. Mai 1903.

Ausgelegt den 4. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Die Acetyldiamidophenolkarbonsäure



welche man durch Nitrierung und Reduktion der acetylierten p-Amidosalicylsäure erhält, läßt sich in eine Diazoverbindung überführen, die mit den Naphtholen, Dioxynaphthalinen, Amidonaphtholen und deren Sulfosäuren sehr wertvolle beizenfärbende Azofarbstoffe liefert. Diese unterscheiden sich von den entsprechenden Farbstoffen der o-Amidosalicylsäure



durch ihre wesentlich blauere Nuancen, ihre vollkommene Egalisierungsfähigkeit und vorzügliche Lichtechtheit.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

21 kg Acetyldiamidophenolkarbonsäure werden mit 11,5 kg Natronlauge von 40° Bé. und 200 l Wasser gelöst, man gibt dann 6,9 kg Nitrit hinzu und läßt bei etwa 10° C eine Mischung von 48 kg Salzsäure 20° Bé. und 250 l Wasser langsam zufließen. Nach 12 Stunden wird die goldgelb gefärbte Diazoverbindung abfiltriert und ausgewaschen. Man schlämmt sie mit Wasser an und trägt sie in eine Lösung von 15,1 kg β -Naphthol, 12 kg

Natronlauge, 15 kg Soda in 150 l Wasser bei 5° C ein. Nach einigen Stunden erwärmt man langsam bis 50° und fällt den gebildeten Farbstoff mit Salz aus. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade direkt in bordeauxroten Tönen an. Durch Nachbehandlung mit Bichromat verwandelt sich die Nuance in Violett. Diese Färbung ist wasch- und walkecht.

Beispiel 2.

Die wie im Beispiel 1 erhaltene Diazoverbindung wird in eine Lösung von 13,4 kg Amidonaphtholdisulfosäure H, 12 kg Lauge, 15 kg Soda in 150 l Wasser bei etwa 0° eingetragen. Nach etwa 12 Stunden fügt man so lange verdünnte Salzsäure hinzu, bis eine ganz schwach saure Reaktion erreicht ist. Hierbei scheidet sich die freie Farbstoffsäure aus.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade direkt mit violetter Farbe, durch Nachbehandlung mit Bichromat wird eine echte dunkelblaue Färbung erhalten.

In analoger Weise werden eine große Zahl von Farbstoffen aus Naphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinen, Dioxynaphthalinsulfosäuren gewonnen.

Die Färbbeeigenschaften einiger der technisch wichtigsten Kombinationen ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Farbstoff aus Acetyldiamidophenolkarbonsäure (OH:COOH:NHCOCH ₃ :NH ₂ =1:2:4:6) und	färbt Wolle	
	direkt	nachchromiert
1·4-Naphtholsulfosäure	bordeaux	violett
1·5-Naphtholsulfosäure	bordeaux	violett
2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure	braunviolett	blauschwarz
1·8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	violett	dunkelblau
1·8-Amidonaphthol-3·6-disulfosäure	rotviolett	dunkelblau
1·8-Amidonaphthol-2·4-disulfosäure	blauviolett	dunkelblau
1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	violett	schwarz
1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure	rotviolett	dunkelblau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe durch Kombination der Diazoverbindung der Acetdiamidophenolkarbonsäure OH:COOH:NHCOCH₃:NH₂=1:2:4:6

mit Naphtholen, Dioxynaphthalinen, Amidonaphtholen und deren Sulfosäuren.

Fr. P. 338844 vom 5. Juni 1903. Über die Darstellung der Acetyldiaminophenolkarbonsäure vergl. D. R. P. 163186 S. 137.

No. 167143. (A. 11461.) Kl. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.**Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes.**

Vom 4. November 1904.

Ausgelegt den 11. September 1905. — Erteilt den 27. November 1905.

Es wurde gefunden, daß ein wertvoller beizenfärbender Monoazofarbstoff, welcher sich durch schöne Nuance und Echtheit auszeichnet, erhalten werden kann, wenn man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure kombiniert.

Ein derartiger Farbstoff ist bisher nicht bekannt geworden; es sind zwar ähnliche Farbstoffe bereits in der französischen Patentschrift 300275 beschrieben, jedoch handelt es sich bei diesen um die Kombination von Derivaten des o-Amidophenols mit Abkömmlingen des 1·8-Amidonaphthols, während der nach vorliegendem Verfahren erhaltene Farbstoff durch Kuppelung mit einer Sulfosäure des 2·3-Amidonaphthols entsteht. Außerdem handelt es sich in der oben genannten französischen Patentschrift nicht um Nachchromierungsfarbstoffe; es werden vielmehr die dort beschriebenen Farbstoffe nur mit Kupfersalzen behandelt, und der Zweck dieser Nachbehandlung ist in der Hauptsache eine Erhöhung der Lichtechtheit. Aus dem bisher Bekannten ließ sich nicht entnehmen, wie sich der neue Farbstoff bei der Nachchromierung verhalten bzw. ob er auf chromgebeizter Wolle brauchbare Färbungen ergeben würde.

Beispiel:

15,4 Teile 5-Nitro-2-amidophenol werden auf Zusatz von 60 Teilen Salzsäure von 12° Bé.

in wäßriger Lösung mittelst 7 Teilen Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man in eine durch Sodazusatz bis zum Schluß alkalisch gehaltene Lösung von 27 kg des Natriumsalzes der 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure einfließen. Nach beendeter Farbstoffbildung wird angewärmt, der Farbstoff durch Kochsalzzusatz ausgeschieden, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe; in dieser Lösung erzeugen Mineralsäuren einen bräunlichroten Niederschlag der freien Farbstoffsäure. Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff tief blauschwarze Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 2·3-Amidonaphthol-6-sulfosäure kombiniert.

Fr. P. 361405 vom 22. April 1905. (Enthält auch die Darstellung des Nitroaminophenols, vergl. D. R. P. 165670, S. 133.) E. P. 7910 vom 13. April 1905; vergl. auch D. R. P. 186655.

No. 167933. (A. 11728.) Kl. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes.

Vom 29. Januar 1905.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905. — Erteilt den 8. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß ein wertvoller Nachchromierungsfarbstoff entsteht, wenn man die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 1·5-Amidonaphthol-3·7-disulfosäure der Patentschrift 75432 kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in dunklen bordeaux Tönen an, welche durch Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln in grünschwarze, durch große Echtheit ausgezeichnete Färbungen übergehen.

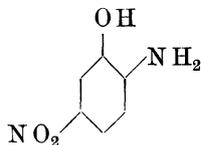
Beispiel:

15,4 Teile 5-Nitro-2-amidophenol werden in der üblichen Weise diazotiert und mit der 1 Molekül entsprechenden Menge der 1·5-Amidonaphthol-3·7-disulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Ist die Farbstoffbildung beendet, so wird angewärmt und der Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, abgepreßt und getrocknet.

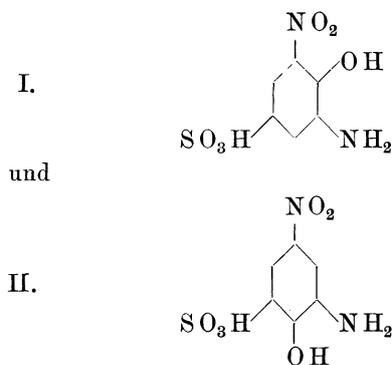
Der Farbstoff löst sich in Wasser und konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; die Farbe der wäßrigen Lösung geht auf Zusatz von Natronlauge in Rot über, während durch Salzsäure aus einer nicht zu verdünnten Lösung die freie Farbstoffsäure in braunroten Flocken abgeschieden wird. Auf Wolle erzeugt der Farbstoff in saurem Bade dunkelbordeauxrote Färbungen, welche durch eine Nachbehandlung mit Chromkali in saurer Lösung in grünschwarze übergehen; letztere sind durch gute Walkechtheit ausgezeichnet.

Von dem in der Patentschrift 118266 beschriebenen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende zunächst dadurch, daß die in beiden Fällen als Ausgangsmaterial dienenden Substitutionsprodukte des o-Amidophenols in ihrer Konstitution wesentlich verschieden sind.

Das bei dem vorliegenden Verfahren als Ausgangsmaterial benutzte Nitroamidophenol hat folgende Konstitution:



Den Nitroamidophenolderivaten, welche nach dem Verfahren der Patentschrift 118266 zur Anwendung gelangen, kommt folgende Konstitution zu:



Es handelt sich somit um Derivate des o-Amidophenols, in welchen die substituierenden Gruppen durchaus verschiedene Stellungen zueinander einnehmen; ganz abgesehen davon, daß die in der Patentschrift 118266 erwähnten Produkte im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial der vorliegenden Erfindung eine Sulfo-Gruppe enthalten, steht bei keinem derselben die Nitrogruppe in der Parastellung zu der Amidogruppe; die guten Eigenschaften des Farbstoffes der vorliegenden Erfindung führen wir aber darauf zurück, daß er zugleich ein Derivat des Paranitranilins ist.

Ferner unterscheidet sich der nach der Patentschrift 118266 aus der oben mit I. bezeichneten Säure erhaltene Farbstoff von dem vorliegenden dadurch, daß er Wolle in saurem Bade blau, mit Chrombeizen blaugrün färbt, während der Farbstoff der vorliegenden Erfindung Wolle in saurem Bade rotviolett, mit Chrombeizen schwarzgrün färbt. Der in der Patentschrift 118266 beschriebene Farbstoff aus der isomeren Sulfosäure II. soll Wolle direkt violett, nachchromiert grünschwarz färben. Diese Angaben treffen aber nicht zu; denn die direkte Färbung dieses Farbstoffes ist ein gelbstichiges Bordeaux, die nachchromierte ist schwärzlich violett. Somit wird auch diesem Farbstoff gegenüber im vorliegenden Falle ein neuer technischer Effekt erzielt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindung des 5-Nitro-2-amidophenols mit der 1·5-Amidonaphthol-3·7-disulfosäure kombiniert wird.

No. 172643. (A. 9857.) KL. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

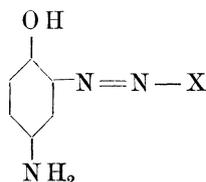
Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.

Vom 24. März 1903.

Ausgelegt den 19. November 1903. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Es ist bekannt, daß die vom o-Aminophenol sich ableitenden Azofarbstoffe die Eigenschaft besitzen, beim Nachbehandeln der in saurer Flotte hergestellten Färbungen vermittelst Metallsalzen unter Änderung bzw. Abdunkelung der Nuance echte Färbungen zu liefern. Durch eine Anzahl von Patentschriften sind solche Farbstoffe bekannt geworden, welche in dem Molekül des Diazo-o-phenols Substituenten, wie z. B. die Nitrogruppe, Sulfogruppe, Chlor, Methyl oder mehrere dieser Substituenten nebeneinander enthalten.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, um Farbstoffe des folgenden allgemeinen Typus:



herzustellen.

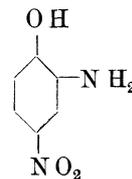
Diese Farbstoffe unterscheiden sich von den obengenannten Produkten dadurch, daß sie noch eine freie Aminogruppe im Molekül des Diazophenols enthalten. Farbstoffe dieser Konstitution waren bisher noch nicht bekannt; es war somit auch nicht vorauszusehen, welche Wirkung die in denselben enthaltene freie Aminogruppe auf die Eigenschaften des Farbstoffs ausüben würde. Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß durch die Gegenwart dieser freien Aminogruppe die Echtheit der Farbstoffe günstig beeinflusst wird; die Farbstoffe zeigen z. B. nachchromiert große Walkechtheit und namentlich hervorragende Pottingechtheit. Besonders auffallend ist, daß diese hohen Echtheitsgrade auch noch dann vorhanden sind, wenn die Farbstoffe im Molekül sogar mehrere Sulfogruppen enthalten.

Da es allgemein bekannt ist bzw. angenommen wird, daß bei der Nachchromierung die sauren Wollfärbungen von primären chromierbaren Monoazofarbstoffen tiefgreifende Veränderungen des Farbstoffmoleküls eintreten, so war damit zu rechnen, daß beim Nachchromieren der nach dem vorliegenden Verfahren gewonnenen Farbstoffe, welche noch eine so reaktionsfähige Gruppe wie die freie Aminogruppe enthalten, sich bedeutende Unterschiede zwischen den direkten und den nach-

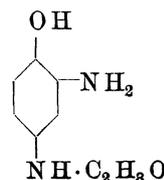
chromierten Färbungen ergeben würden. Es war aber nicht vorauszusehen, ob die eintretenden Verschiebungen derartige sein würden, daß die Echtheitseigenschaften der nachchromierten Färbungen einen bedeutenden Fortschritt für die Zwecke der Färberei darstellten. In der Tat hat sich nun ergeben, daß die durch die Aminogruppe in Parastellung zur Oxygruppe substituierten Aminophenole Azofarbstoffe liefern, welche sich ausgezeichnet zum Nachchromieren eignen bzw. hierbei ganz besondere Echtheitsgrade erlangen.

Die in der Patentschrift 84145 beschriebenen Farbstoffe sind im Gegensatz zu den nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Monoazofarbstoffen primäre Disazofarbstoffe und sind außerdem zum Färben von ungebeizter Baumwolle und nicht von Wolle bestimmt. Abgesehen von diesem wesentlichen Unterschied würde auch die Tatsache, daß bei primären Disazofarbstoffen für Baumwolle der Ersatz von Nitrogruppen durch NH_2 -Gruppen die Affinität zur Baumwollfaser erhöht, gar keinen Schluß in der Richtung gestatten, welchen Einfluß bei Monoazofarbstoffen für Wolle der Ersatz von Nitrogruppen durch Aminogruppen haben würde.

Der Weg zur Darstellung der Farbstoffe ist ein zweifacher. Entweder können die aus Nitroamino-p-phenol:



bzw. den Sulfosäuren desselben und Phenolen, deren Sulfosäuren usw. darstellbaren Farbstoffe durch gelind wirkende Reduktionsmittel, wie z. B. Schwefelnatrium, in die entsprechenden Aminoderivate übergeführt werden. Oder aber man kann das p-Acetamino-o-aminophenol:



bezw. Sulfosäuren desselben mit den Farbstoffkomponenten vereinigen und alsdann die Acetylgruppe abspalten.

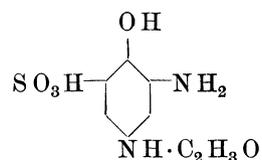
Beispiel 1.

11 kg des durch Kombinieren der Diazoverbindung des p-Nitro-o-aminophenols mit β -Naphtholsulfosäure Schäffer erhaltenen Farbstoffs werden in 500 l Wasser gelöst und nach Zusatz von 9 kg kristallisiertem Schwefelnatrium auf 60° so lange erwärmt, bis die Reduktion der Nitrogruppe beendet ist. Dieser Zeitpunkt ist daran zu erkennen, daß eine ausgesäuerte Probe der Reaktionsflüssigkeit sich in Soda nicht mehr mit rotvioletter, sondern mit indigoblauer Farbe löst. Der ent-

standene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade violettrot. Durch Nachchromieren geht die Färbung in ein intensives, sehr echtes Schwarz über.

Beispiel 2.

24,6 kg Acet-p-amino-o-aminophenolsulfosäure:



Konstitution	Wäßrige Lösung		in H ₂ SO ₄	Färbung auf Wolle	
	der Farbstoffsäure	der Nal-Salze		direkt	nachchromiert
 N=N- β -Naphthol	hellrot	blau	fuchsinrot	bräunlichrot	schwarz
desgl. -2,7-Dioxynaphthalin	violettrot	blau	bordeaux	bräunlich bordeaux	violett-schwarz
 N=N-Resorzin	gelb	bordeaux	gelb	braungelb	dunkelbordeaux
desgl. -Schäffer	orange	blau	blaurot	rotbraun	blau-schwarz
desgl. - α -Naphtholmonosulfosäure Nev.-Winth.	blaurot	bordeaux	blaurot	bordeaux	tief-schwarz
desgl. -1-Naphthol-5-sulfosäure	fuchsinrot	bordeaux	rotes Bordeaux	bordeaux	blau-schwarz
	bordeaux	blau	blauviolett	violett	grün-schwarz
desgl. -Schäffer	violettrot	blau	blaurot	rotbraun	schwarz
desgl. - α -Naphtholmonosulfosäure Nev.-Winth.	blaurot	bordeaux	bordeaux	bordeaux	violett-schwarz
desgl. -1-Naphthol-5-sulfosäure	helles Bordeaux	dunkles Bordeaux	bordeaux	bordeaux	violett-schwarz.

werden in der erforderlichen Menge Soda gelöst und nach dem Ansäuern vermittelst 6,9 kg Nitrit diazotiert. Die gelbe Lösung der Diazoverbindung wird in die 15 kg β -Naphthol entsprechende Lösung von β -Naphtholnatrium eingegossen, welcher so viel Soda zugesetzt ist, daß die Flüssigkeit bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 6 stündigem Rühren beendet; der größte Teil des Farbstoffes ist ausgeschieden; man salzt denselben noch völlig aus, filtriert und trocknet. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird ein Teil des Farbstoffs mit 50 Teilen 5 prozentiger Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit ist der Farbstoff fast vollständig ausgeschieden; er wird abfiltriert, in verdünnter Sodalösung gelöst und durch Kochsalz gefällt. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade eine rotviolette Färbung, welche durch Nach-

behandeln mit Kaliumbichromat in ein außerordentlich echtes tiefes Schwarz übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man entweder die aus der Diazoverbindung des p-Nitro-o-aminophenols oder dessen Sulfosäuren und Phenolen, Aminophenolen und deren Sulfosäuren darstellbaren Farbstoffe einer gemäßigten Reduktion unterwirft oder die Diazoverbindung des p-Acetamino-o-aminophenols oder dessen Sulfosäuren mit Phenolen, Aminophenolen oder deren Sulfosäuren kombiniert und in den entstandenen Azofarbstoffen die Acetylgruppe abspaltet.

Fr. P. 331121 vom 11. April 1903. E. P. 8406 vom 11. April 1903.

No. 172731. (A. 9909.) KL. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 172643 vom 24. März 1903.

Vom 10. April 1903.

Ausgelegt den 30. März 1905. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Bei weiterer Ausbildung des durch das Hauptpatent 172643 geschützten Verfahrens wurde gefunden, daß anstatt der Sulfosäuren des p-Nitro-o-aminophenols bzw. p-Acetamino-o-aminophenols auch die Karbonsäuren bzw. die Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodukte der beiden genannten Körper angewendet werden können. Das Verfahren schließt sich dem im Hauptpatent beschriebenen an.

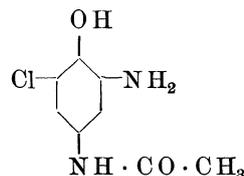
Beispiel 1.

Der aus 20 kg der o-Amino-p-nitrosalicylsäure und 25 kg 1.5-Naphtholsulfosäure gewonnene Farbstoff wird in verdünnter Lösung mit 60 kg Schwefelnatrium langsam erwärmt, bis die Reduktion beendet ist. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade bordeauxfarbene Nuancen, welche durch Nachchromieren tiefblauschwarz werden.

Ein sehr ähnlicher Farbstoff, der beim Nachchromieren mehr kohlschwarze Töne gibt, wird erhalten bei Anwendung der 2.6-Naphtholsulfosäure.

Beispiel 2.

20 kg Acetyl-p-amino-o-chlor-o-aminophenol folgender Konstitution:



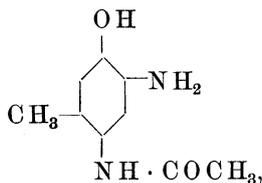
werden in salzsaurer Lösung mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung scheidet sich aus der tiefgelb gefärbten Lösung teilweise kristallinisch aus. Man läßt dieselbe zu einer Lösung von 35 kg des Natriumsalzes der β -Naphtholdisulfosäure R einlaufen, die durch Zusatz von Soda bis zum Schluß alkalisch gehalten wird. Nach beendeter Kuppelung wird der Farbstoff ausgesalzen, abgesaugt und zur Abspaltung der Acetylgruppe mit einer 10 prozentigen Schwefelsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Danach wird der Farbstoff abgesaugt, in verdünnter Sodalösung gelöst und durch Kochsalz

gefällt. Er färbt Wolle in saurem Bade bordeaux und wird durch Nachchromieren violett-schwarz.

Ähnliche Farbstoffe, jedoch von etwas blauerer Nuance, erhält man, wenn an Stelle der Naphtholdisulfosäure R die 2·6- bzw. 2·7-Naphtholsulfosäure verwendet werden.

Beispiel 3.

Ersetzt man die in dem Beispiel 2 benutzte Base durch das m-Methyl-p-acetylamin-o-aminophenol:



kombiniert mit 2·6-Naphtholsulfosäure, und spaltet die Acetylgruppe wieder ab, so erhält man einen Farbstoff, dessen direkte Färbung bordeauxfarben ist und durch Nachchromieren violett-schwarz wird.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes 172643, darin bestehend, daß man

- a) die aus p-Nitro-o-aminophenol oder dessen Sulfosäuren entstehenden Farbstoffe durch diejenigen Farbstoffe ersetzt, welche aus den Carboxyl-, Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodukten des p-Nitro-o-aminophenols entstehen,
- b) die Diazoverbindungen des p-Acetamin-o-aminophenols bzw. dessen Sulfosäuren durch diejenigen der Carboxyl-, Halogen- oder Alkylsubstitutionsprodukte ersetzt.

No. 172732. (A. 10035.) KL. 22 a.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

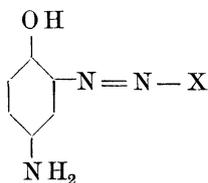
Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 172643 vom 24. März 1903.

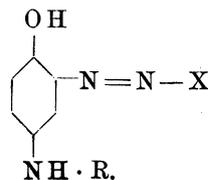
Vom 26. Mai 1903.

Ausgelegt den 30. März 1905 — Erteilt den 21. Mai 1906.

Die weitere Ausbildung des durch Patent 172643 und Zusatzpatent 172731 geschützten Verfahrens hat ergeben, daß die Aminogruppe, welche, wie die im Hauptpatent gegebene typische Konstitutionsformel jener Farbstoffe:



zeigt, im Molekül der Farbstoffe enthalten ist, sekundär substituiert sein kann. Den Farbstoffen dieser Art kommt demnach die folgende typische Zusammensetzung zu:



Hierbei kann, wie dies im Haupt- und Zusatzpatent bereits ausgeführt wurde, in den Kern der o-Oxydiazoverbindung als Substituent noch die Sulfogruppe eingetreten sein.

Beispiel 1.

18 kg p-Acetyl-methylamino-o-aminophenol werden in salzsaurer Lösung diazotiert. Die erhaltene Lösung der Diazoverbindung läßt man einlaufen in eine mit Sodaüberschuß versetzte Lösung von 26 kg 1·4-Naphtholsulfosäure. Man läßt rühren, bis die Farbstoffbildung vollendet ist, und filtriert den ausgesalzten Farbstoff ab; zur Abspaltung der Acetylgruppe wird derselbe mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt. Die ausgeschiedene freie Farbstoffsäure wird abfiltriert, in Sodalösung aufgenommen und der Farbstoff aus dieser Lösung durch Kochsalz gefällt. Er färbt Wolle in bordeauxroten Tönen, die beim Nachbehandeln mit Chrombeizen in ein echtes tiefes Schwarz übergehen.

Beispiel 2.

28 kg des Natriumsalzes der p-Acetyl-methylamino-o-aminophenol-o-sulfosäure werden

auf Zusatz von Nitrit und Salzsäure diazotiert. Die Lösung der erhaltenen Diazoverbindung wird zu einer durch Sodazusatz bis zum Schluß alkalisch gehaltenen Lösung von 26 kg 2-naphthol-6-sulfosäurem Natrium gegeben. Nach etwa 24 stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Der entstandene Farbstoff wird ausgesalzen, abfiltriert und die Acetylgruppe durch Erwärmen des zuerst erhaltenen Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in bordeauxroten Tönen, welche durch Nach-

behandlung mit Chrombeizen in ein echtes Blauschwarz übergehen.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes 172643 bzw. des Zusatzpatentes 172731, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des p-Acetamino-o-aminophenols bzw. dessen Sulfosäuren oder sonstiger Substitutionsprodukte ersetzt durch die Diazoverbindungen des p-Alkylacetamino-o-aminophenols oder dessen Sulfosäuren.

No. 182853. (K. 29478.) KL. 22a. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o-o-Diaminophenol-p-sulfosäure.

Vom 29. April 1905.

Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen der o-o-Diaminophenol-p-sulfosäure. Als Ausgangsmaterial dient die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure, die man entweder durch Acetylieren der o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure oder durch Nitrierung der acetylierten o-Aminophenol-p-sulfosäure erhalten kann. Während die o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure sich mit Eisen und Säuren nicht reduzieren läßt, gelingt es äußerst glatt, das entsprechende Acetylderivat mit diesem einfachsten und billigsten Reduktionsmittel in die Acetyldiaminophenolsulfosäure überzuführen, welche durch salpetrige Säure in die Diazo-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure übergeführt wird. Diese Diazoverbindung zeigt ein überraschendes Verhalten: erhitzt man sie mit verdünnten Säuren etwa 5 bis 6 Stunden auf ungefähr 40 bis 60°, so bleibt die Diazo-gruppe intakt, es tritt lediglich Verseifung ein, wobei die o-Diazo-o-aminophenol-p-sulfosäure entsteht. Diese gestattet nun in der einfachsten Weise die Darstellung von Monoazofarbstoffen, indem man sie mit einem Molekül einer der üblichen Azofarbstoffkomponenten verbindet.

Das vorliegende Verfahren bietet gegenüber dem bekannten Verfahren, welches darin besteht, daß man die o-Nitro-o-oxiazofarbstoffe reduziert, Vorteile. Bei diesem Verfahren kommt im wesentlichen Maße in Betracht, daß in m-Nitrozofarbstoffen die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe nicht glatt und nicht ohne gleichzeitige Aufspaltung des Azofarbstoffes vor sich geht. Abgesehen hiervon, ist dieses Verfahren auch, wie das ent-

sprechende Beispiel in der Patentschrift 148212 zeigt, viel umständlicher. Zur Reduktion der Nitrogruppe sind enorme Mengen Schwefelnatrium erforderlich (etwa das achtfache der theoretischen Menge), weil alles aufgeboden werden muß, um die Reduktion bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Der reduzierte Farbstoff muß isoliert und von Schwefel befreit werden.

Beispiel:

60 kg o-Nitro-o-acetylaminophenolsulfosäure (saures Natronsalz) werden nach und nach in ein nahezu kochendes Gemisch von 150 kg Eisen, 500 l Wasser und 10 kg Essigsäure 50 pCt eingetragen. Sobald die Reduktion beendet ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und vom Eisenschlamm filtriert. Aus dem Filtrat fällt man, nach dem Abkühlen, die gebildete Acetyldiaminophenolsulfosäure mit der hinreichenden Menge Salzsäure aus und isoliert sie in üblicher Weise.

24,6 kg der in obiger Weise erhaltenen Acetyldiaminophenolsulfosäure werden mittelst 5,5 kg Soda in 200 l Wasser gelöst. Man fügt sodann eine konzentrierte Lösung von 7 kg Nitrit hinzu und läßt das Gemisch in 60 kg mit Eiswasser verdünnter Salzsäure unter Rühren einlaufen. Die so gebildete Diazoverbindung scheidet sich teilweise ab. Man erwärmt nun 5 bis 6 Stunden auf 40 bis 45°. Die Verseifung ist beendet, wenn ein bestimmter Teil die der Theorie entsprechende Menge Nitrit verbraucht. Man läßt nun abkühlen, macht mit Soda alkalisch,

fügt 24,6 kg 2·7-Naphtholsulfosäure hinzu und führt die Kombination schließlich unter gelindem Erwärmen zu Ende.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen der o·o-Diaminophenol-p-sulfo-

säure, darin bestehend, daß man die o-Nitro-o-acetylaminophenol-p-sulfosäure nach erfolgter Reduktion diazotiert, hierauf durch Erwärmen auf mittlere Temperatur verseift und mit einem Chromogen kombiniert.

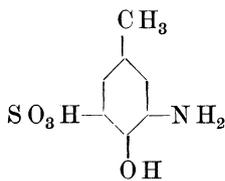
No. 168857. (K. 24904.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes.

Vom 14. März 1903.

Ausgelegt den 3. November 1904. — Erteilt den 29. Januar 1906.

Die Amido-p-kresolsulfosäure folgender Zusammensetzung:



eignet sich in dieser Form nicht in besonderem Maße zur Darstellung von beizenfärbenden Azofarbstoffen; die erhaltenen Produkte bieten keinerlei besonderes Interesse. Versucht man nun in die Amidokresolsulfosäure eine Nitrogruppe einzuführen, so kann man bei direkter Nitrierung kein brauchbares Resultat erhalten; nitriert man aber nach vorhergegangener Acetylierung, so erzielt man eine Nitroamidokresolsulfosäure in guter Ausbeute, die sich in hohem Maße zur Farbstoffdarstellung eignet. Namentlich ist es der Azo-β-naphtholfarbstoff, der durch besonders wertvolle Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Beispiel:

23 kg Amidokresolsulfosäure 1·3·4·5 von 88 pCt Reingehalt werden in 100 l heißen Wassers gelöst, neutralisiert und nach dem Abkühlen auf etwa 25° mit 13 kg Essigsäureanhydrid versetzt. Die Temperatur erhöht sich dabei auf etwa 45°, worauf dann die Acetylierung nach kurzer Zeit beendet ist. Das Reaktionsprodukt wird zur Trockne eingedampft, in 120 kg Schwefelsäure eingetrichtert und mit 16,2 kg Salpeterschwefelsäure von 38,34 pCt HNO₃ derart versetzt, daß die Temperatur nicht über 5° steigt. Man läßt alsdann noch 6 Stunden rühren, wobei die Temperatur auf etwa 12° steigt, und gießt

alsdann auf Eis. Die etwas schleimig ausgefallene Nitrosäure nimmt nach einigem Rühren eine kristallinische Beschaffenheit an; sie wird abgesaugt und durch Umlösen mit wenig Wasser von einem entstandenen Nebenprodukt getrennt. Zum Zwecke der Verseifung wird die Lösung der Nitroacetylkresolsulfosäure mit 10 kg Salzsäure versetzt und aufgeköcht, wobei sich die Acetylgruppe sehr rasch abspaltet. Beim Erkalten kristallisiert die Nitroamidokresolsulfosäure aus, sie wird filtriert, gepreßt und getrocknet.

27 kg nitroamidokresolsulfosaures Natrium werden mit 7 kg Natriumnitrit in etwa 150 l Wasser gelöst und in 30 kg mit Eiswasser verdünnte Salzsäure einlaufen gelassen. Die Diazotierung ist nach kurzer Zeit beendet, worauf man dann die Diazoverbindung zu einer Lösung von 15 kg β-Naphthol in etwa 200 l Wasser, 13 kg Natronlauge 40° Bé. und 30 kg Soda hinzufügt. Die Farbstoffbildung ist nach einigem Rühren beendet; hierauf wird dann die Kombinationsflüssigkeit angewärmt und der Farbstoff durch Zusatz von etwas Kochsalz vollkommen abgeschieden.

Der neue Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in orangeroter Nuance an, die durch ein nachträgliches Behandeln mit Chromsalzen in ein hervorragend echtes Violettschwarz übergeht; die wäßrige Lösung zeigt blaue Farbe; auf Zusatz von verdünnten Alkalien wird aus ihr ein bläuerer Niederschlag gefällt. Durch verdünnte Mineralsäure schlägt die Farbe der wäßrigen Lösung nach Rotorange um. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bläuerer Farbe.

Vergleicht man den nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Farbstoff mit jenen nach der Patentschrift 139213 oder der britischen Patentschrift 2772/00 dargestellten, so

ergibt sich, daß der Farbstoff vorliegender Erfindung eine blauere, schönere Nuance zeigt als die entgegengehaltenen; ferner, daß er weiße Effektfäden aus Baumwolle viel weniger anfärbt als der Farbstoff nach Patentschrift 139213 und das Färbebad viel besser erschöpft als der Farbstoff der genannten britischen Patentschrift. Dieser Umstand kommt deshalb wesentlich in Betracht, weil der nicht ausgezogene Farbstoff beim Nachchromieren auf dem gleichen Farbbade zerstört wird und nicht ausgenutzt werden kann. Ein weiterer Vorteil des neuen Farbstoffes, namentlich gegenüber jenen nach Patentschrift 139213, besteht darin, daß er im Färbebade nicht schmiert, während

letzteres Produkt ausfällt und das Bad vollständig verschmiert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die aus der Amido-p-kresolsulfosäure (1.3.4.6) durch Acetylierung, Nitrierung und hierauf folgende Verseifung erhaltliche Nitro-amido-p-kresolsulfosäure diazotiert und mit β -Naphthol kombiniert.

Fr. P. 346005 vom 2. September 1904.

PATENTANMELDUNG K. 24903. Kl. 22 a.

KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes.

Vom 13. März 1903.

Versagt Juli 1905.

Ausgelegt den 27. Oktober 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die durch Nitrieren der Acetyl-p-toluidin-o-sulfosäure und darauf folgendes

Kochen mit Alkalien erhaltene Nitrokresolsulfosäure nach vorangegangener Reduktion nitriert, hierauf diazotiert und mit β -Naphthol kombiniert.

PATENTANMELDUNG K. 25844. Kl. 22 a.

KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes.

Vom 23. August 1903.

Ausgelegt den 12. September 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Chloracetylanilinsulfosäure

(Cl : NHCOCH₃ : SO₃H = 1 : 4 : 6)

in schwefelsaurer Lösung nitriert, das Reaktions-

produkt mit verdünnten Alkalien kocht oder auf dem Wasserbade erhitzt und das so erhaltene Aminoprodukt nach vorhergegangener Diazotierung mit β -Naphthol kombiniert.

Fr. P. 345083 vom 25. Juli 1904. E. P. 16119 vom 20. Juli 1904.

No. 186655. (F. 21056.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 21. Dezember 1905.

Ausgelegt den 9. Juli 1906. — Erteilt den 21. Mai 1907.

In der britischen Patentschrift 7910 A aus dem Jahre 1905 sind o-Oxyazofarbstoffe beschrieben, welche sich von dem 5-Nitro-2-aminophenol ableiten. Es wurde jetzt gefunden, daß man zu wesentlich klareren und blauerer Farbstoffen gelangt, wenn man an Stelle des erwähnten o-Aminophenolderivates das 4-Chlor-5-nitro-2-aminophenol mit den Sulfosäuren der Naphthole, Aminonaphthole und Dioxynaphthaline kuppelt. Dieses bisher noch unbekanntes Derivat des o-Aminophenols bildet sich, wie gefunden wurde, bei der Nitrierung des 4-Chlor-2-aminophenols neben dem bekannten 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol und stellt gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, welche sich von 200° ab dunkel färben und gegen 225° unter Gasentwicklung schmelzen. Auch läßt sich das Produkt, und zwar in einheitlicher Form, darstellen, wenn man von der Upson (Americ. Chem. Journal, Band XXXII, S. 42) beschriebene Äthenylverbindung des 4-Chlor-2-aminophenols ausgeht, sie in üblicher Weise nitriert und das Nitroprodukt (Sp. 148 bis 149°) durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verseift.

Wie bereits erwähnt, liefert diese Verbindung mit den gebräuchlichen Komponenten wesentlich klarere und blauere Farbstoffe, als sie mit den bisher bekannten o-Aminophenolderivaten, z. B. mit dem ihm nahestehenden 6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol, nach Patentschrift 153297 oder der französischen Patentschrift 300275 zu erzielen sind. So ergibt z. B. der mit Hilfe der 1-Naphthol-4-sulfosäure erhaltliche Farbstoff beim Nachchromieren auf der Faser bereits eine so lebhaftere und bläuliche Nuance, daß man sie als marineblau bezeichnen kann.

Besonderen Wert erlangt das Verfahren noch dadurch, daß die Kuppelungen sehr glatt verlaufen, was z. B. bei dem nahe verwandten Nitroaminophenol der britischen Patentschrift 7910 A, 1905 nicht in dem Maße der Fall ist.

Beispiel 1.

18,9 Teile 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol werden in bekannter Weise mit 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert, wobei sich die Diazoverbindung zum größten Teil in gelbroten Kriställchen ausscheidet. Man kuppelt in bis zum Schluß der Reaktion stark sodaalkalisch gehaltener Lösung mit 24,6 Teilen 1-Naphthol-4-sulfosaurem Natrium. Nach mehrstündigem Stehen wird der bereits zum größten Teil ausgefallene Farbstoff vollständig ausgesalzen und in üblicher Weise isoliert.

Er färbt Wolle in saurem Bade in roten Tönen an, die beim Nachchromieren in ein dunkles Marineblau übergehen.

Beispiel 2.

Man trägt die nach Beispiel 1 dargestellte Diazoverbindung aus 18,9 Teilen 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol in sodaalkalische Lösung von 32 Teilen 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure ein. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet, wobei sich der Farbstoff vollständig ausscheidet.

Er färbt aus saurem Bade Wolle bordeaux an. Beim Nachchromieren erhält man ein sehr klares und echtes Indigoblau. In derselben Weise verfährt man bei Darstellung der Farbstoffe aus anderen Naphthol-, Dioxynaphthalin- und Aminonaphtholsulfosäuren.

In der folgenden Tabelle sind die Nuancen einer Anzahl der neuen Farbstoffe angeführt.

Laufende Nr.	Farbstoff aus der Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenols +	Nachchromierte Färbung auf Wolle
1.	1-Naphthol-4-sulfosäure	rotstichig blau
2.	1-Naphthol-5-sulfosäure	grünstichig blau
3.	1-Naphthol-3·6-disulfosäure	schwarzblau
4.	2-Naphthol-6-sulfosäure	rotstichig blau
5.	2-Naphthol-7-sulfosäure	schwarz
6.	2-Naphthol-3·6-disulfosäure	rotstichig blau
7.	1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure	grün
8.	1·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure	grün
9.	2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure	blau
10.	2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure	rotstichig blau
11.	1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure	grünstichig blau
12.	1·6-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	schwarzblau
13.	1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure	grünstichig blau
14.	2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure	blau

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-aminophenols mit den Sulfosäuren der Naphthole, Dioxynaphthaline,

Aminonaphthole und deren Substitutionsprodukten vereinigt.

Fr. P. 365415 vom 19. April 1906. E. P. 9264 vom 19. April 1906. Über die Azoderivate des 5-Nitro-2-aminophenols vergl. D. R. P. 167143, 167933.

No. 164317. (F. 16575.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2·6-Dioxynaphthalin.

Vom 3. August 1902.

Ausgelegt den 6. Juli 1903. — Erteilt den 11. September 1905.

Im Patente 157786 ist eine Gruppe von Monoazofarbstoffen beschrieben, die sich von o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und 1·5-Dioxynaphthalin andererseits ableiten. Diese Monoazofarbstoffe besitzen die wertvolle Eigenschaft, beim Nachchromieren auf der Wolle schwarze Farblacke zu liefern, deren Echtheit in bezug auf Licht, Wäsche und Walke und insbesondere bezüglich des Pottingverfahrens den höchsten Ansprüchen genügt. Diese unerwarteten Echtheitseigenschaften der chromierten Färbungen sind, wie aus dem genannten Patent hervorgeht, auf die Verwendung des 1·5-Dioxynaphthalins zurückzuführen.

Bei weiterem Arbeiten über diesen Gegenstand hat sich nun gezeigt, daß auch noch ein weiteres Dioxynaphthalin, nämlich das 2·6-Dioxynaphthalin, imstande ist, mit o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten Farbstoffe zu geben, die beim Nachchromieren auf der Wolle wertvolle schwarze Färbungen von gleich hohen Echtheitseigenschaften liefern.

Dies Ergebnis ist ein überraschendes, da das dem 2·6-Dioxynaphthalin in der Konstitution nahestehende 2·7-Dioxynaphthalin, den Literaturangaben nach, sich ganz anders verhält.

Der Farbstoff aus o-Amidophenol-p-sulfosäure und 2·7-Dioxynaphthalin ist nämlich bereits in der deutschen Patentschrift 78409 und der französischen Patentschrift 300011 erwähnt. Er wird dort als Farbstoff beschrieben, der auf Wolle, nicht wie die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Farbstoffe einen schwarzen, sondern einen dunkelvioletten Chromlack liefert. In der Tat erhält man mit dem genannten Farbstoff sowohl auf vorgebeizter Wolle wie auch beim Nachchromieren Töne, die als violett bis bordeaux zu bezeichnen sind. Demgegenüber sind die entsprechenden nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe nicht nur in

der Nuance vollständig hiervon verschieden, sondern vor allen Dingen in den Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff aus 2·7-Dioxynaphthalin liefert nämlich vollkommen pottingunechte Chromlacke, während dagegen durch Nachchromieren der Monoazofarbstoffe aus 2·6-Dioxynaphthalin schwarze Nuancen erhalten werden, die allen Ansprüchen in bezug auf Pottingechtheit genügen.

Beispiel:

16 kg 2·6-Dioxynaphthalin werden mit Wasser und Eis zu einem dünnen Brei verührt und die aus 19 kg o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung zugegeben. Man läßt hierauf Natronlauge in geringem Überschuß zuzießen. Das Dioxynaphthalin geht in Lösung, und es beginnt gleichzeitig Farbstoffbildung. Dieselbe ist in kurzer Zeit beendet. Man stumpft nun die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure ab, salzt den Farbstoff aus, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in bläustichig roten Tönen an, beim Nachchromieren wird ein tiefes Schwarz erhalten.

Ähnliche Nuancen liefern die anderen, aus Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure und 2·6-Dioxynaphthalin dargestellten o-Oxymonoazofarbstoffe. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe angeführt:

Farbstoff aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 2·6-Dioxynaphthalin	bläustichig rot	schwarz

Farbstoff aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-o-p-disulfosäure + 2·6-Dioxy-naphthalin	blau-stichig rot	schwarz
o-Amidokresolsulfosäure (NH ₂ :OH:CH ₃ :SO ₃ H = 1:2:4:5) + 2·6-Dioxy-naphthalin	blaurot	schwarz
o-Amidophenol-o-Nitro-p-sulfosäure + 2·6-Dioxy-naphthalin	blau	schwarz
o-Amidophenol-p-Chlor-o-sulfosäure + 2·6-Dioxy-naphthalin	rot-violett	blau-stichig schwarz

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 2·6-Dioxy-naphthalin vereinigt.

A. P. 727962 vom 16. Februar 1903, M. Kahn (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 18569 vom 23. August 1902. Fr. P. 323809 vom 18. August 1902.

No. 164318. (F. 17251.) Kl. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1·7-Dioxy-naphthalin.

Vom 3. August 1902.

Ausgelegt den 13. Juli 1903. — Erteilt den 11. September 1905.

Im Patent 157786 ist eine Gruppe von Monoazofarbstoffen beschrieben, die sich von o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und 1·5-Dioxy-naphthalin andererseits ableiten. Diese Monoazofarbstoffe besitzen die wertvolle Eigenschaft, beim Nachchromieren auf der Wolle schwarze Farblacke zu liefern, deren Echtheit in bezug auf Licht, Wäsche und Walke und insbesondere bezüglich des Pottingverfahrens den höchsten Ansprüchen genügt. Diese unerwarteten Echtheitseigenschaften der chromierten Färbungen sind, wie aus dem genannten Patent hervorgeht, auf die Verwendung des 1·5-Dioxy-naphthalins zurückzuführen.

Bei weiterem Arbeiten über diesen Gegenstand hat sich nun gezeigt, daß auch noch ein weiteres Dioxy-naphthalin, nämlich das 1·7-Dioxy-naphthalin, imstande ist, mit o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten Farbstoffe zu geben, die beim Nachchromieren auf der Wolle wertvolle schwarze Färbungen von gleich hohen Echtheitseigenschaften liefern.

Dies Ergebnis ist ein überraschendes, da das dem 1·7-Dioxy-naphthalin in der Konstitution nahestehende 2·7-Dioxy-naphthalin den Literaturangaben nach sich ganz anders verhält.

Der Farbstoff aus o-Amidophenol-p-sulfosäure und 2·7-Dioxy-naphthalin ist nämlich bereits in der deutschen Patentschrift 78409 und der französischen Patentschrift 300011 erwähnt. Er wird dort als Farbstoff beschrieben,

der auf Wolle nicht wie die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe einen schwarzen, sondern einen dunkelvioletten Chromlack liefert. In der Tat erhält man mit dem genannten Farbstoff sowohl auf vorgebeizter Wolle wie auch beim Nachchromieren Töne, die als violett bis bordeaux zu bezeichnen sind. Die entsprechenden, nach dem vorliegenden Verfahren darstellbaren Farbstoffe sind jedoch nicht nur in der Nuance vollständig von den analogen Produkten verschieden, sondern vor allen Dingen in den Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff aus 2·7-Dioxy-naphthalin liefert nämlich vollkommen pottingunechte Chromlacke, während dagegen durch Nachchromieren der vorliegenden Farbstoffe aus 1·7-Dioxy-naphthalin schwarze Nuancen erhalten werden, die allen Ansprüchen in bezug auf Pottingechtheit genügen.

Beispiel:

16 kg 1·7-Dioxy-naphthalin werden mit Wasser und Eis zu einem dünnen Brei verrührt und die aus 22,4 kg o-Amidophenol-p-chlor-o-sulfosäure in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung zugegeben. Man läßt hierauf Natronlauge in geringem Überschuß zufließen. Das Dioxy-naphthalin geht in Lösung und es beginnt gleichzeitig Farbstoffbildung. Dieselbe ist in kurzer Zeit beendet. Man stumpft nun die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure ab, salzt den Farbstoff aus, filtriert, preßt und

trocknet. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in Bordeauxtönen an, beim Nachchromieren wird ein Schwarz erhalten.

Ähnliche Nuancen liefern die aus anderen Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure bzw. aus o-Amidophenolsulfosäure selbst und 1·7-Dioxynaphthalin dargestellten o-Oxymonoazofarbstoffe. Beispielsweise färbt der Farbstoff aus o-Amidophenolsulfosäure und 1·7-Dioxynaphthalin die Wolle in saurem Bade in rotbraunen Nuancen an, die beim Nachchromieren in ein rotstichiges Schwarz übergehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1·7-Dioxynaphthalin vereinigt.

E. P. 18569 vom 23. August 1902. Fr. P. 323809 vom 18. August 1902.

No. 164319. (F. 16592.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1·7-Amidonaphthol.

Vom 8. August 1902.

Ausgelegt den 9. Juli 1904. — Erteilt den 11. September 1905.

Nach dem Verfahren der Patente 157786 und 164317 werden o-Oxymonoazofarbstoffe erhalten, die beim Nachchromieren auf der Wolle schwarze Farblacke von hervorragenden Echtheitseigenschaften, insbesondere von ganz vorzüglicher Pottingechtheit, zu liefern vermögen. Diese Farbstoffe entstehen durch Kombination der Diazoverbindungen von o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten mit gewissen Dioxynaphthalinen.

Wie nun weiter gefunden wurde, befindet sich auch unter den diesen Dioxynaphthalinen nahestehenden Amidonaphtholen eins, das befähigt ist, mit o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten schwarze Farbstoffe von gleich guten Echtheitseigenschaften zu liefern. Es ist dies das 1·7-Amidonaphthol. Die mit diesem Körper durch Kuppeln in alkalischer Lösung hergestellten o-Oxymonoazofarbstoffe geben gleichfalls beim Nachchromieren auf der Wolle wertvolle schwarze Färbungen von sehr guter Pottingechtheit. Da die in der französischen Patentschrift 300011 beschriebenen analogen Azofarbstoffe aus o-Amidophenolsulfosäuren und 2·7-Amidonaphthol beim Nachchromieren nur ein ganz pottingunechtes Violett liefern, so war dieses Ergebnis durchaus nicht zu erwarten.

Beispiel:

16 kg 1·7-Amidonaphthol werden mit der erforderlichen Menge Natronlauge in Lösung gebracht, hierauf eine weitere Menge Natronlauge und Eis zugegeben und alsdann unter Rühren die aus 19 kg o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazo-

lösung zufließen gelassen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Flüssigkeit bis zuletzt stets alkalisch reagiert. In kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird nunmehr mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle violett an, beim Nachchromieren entsteht ein tiefes, pottingechtes Schwarz.

In gleicher Weise werden die Farbstoffe aus Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure mit 1·7-Amidonaphthol hergestellt. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe zusammengestellt.

Farbstoff aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 1·7-Amidonaphthol	violett	schwarz
o-Amidophenol-p-chlor-o-sulfosäure + 1·7-Amidonaphthol	violett	schwarz
o-Amidophenol-o-Nitro-p-sulfosäure + 1·7-Amidonaphthol	blau	schwarz
o-Amidophenol-o-p-disulfosäure + 1·7-Amidonaphthol	violett	schwarz
o-Amido-p-kresol-o-sulfosäure + 1·7-Amidonaphthol	violett	schwarz

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1·7-Amidonaphthol vereinigt.

lischer Lösung mit 1·7-Amidonaphthol vereinigt.

A. P. 727963, 727964 vom 16. Februar 1903, M. Kahn (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 18569 vom 23. August 1902. Fr. P. 323809 vom 18. August 1902.

No. 164516. (F. 16721.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus 2·6-Amidonaphthol.

Vom 11. September 1902.

Ausgelegt den 6. Juli 1903. — Erteilt den 18. September 1905.

Im Patente 164319 wurde mitgeteilt, daß das 1·7-Amidonaphthol bei der Kupplung mit diazotierten o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten Farbstoffe liefert, die beim Nachchromieren auf der Faser wertvolle, insbesondere durch hohe Pottingechtheit ausgezeichnete schwarze Färbungen ergeben.

Es ist jetzt gelungen, unter den bekannten Amidonaphtholen noch ein weiteres aufzufinden, das sich ohne weiteres im Verfahren des erwähnten Patentes unter Erzielung des gleichen Effektes an Stelle des 1·7-Amidonaphthols verwenden läßt. Es ist das von Jacchia, Ann. 323, S. 127 beschriebene 2·6-Amidonaphthol. Da die in der französischen Patentschrift 300011 vom 4. Mai 1900 beschriebenen Farbstoffe aus o-Amidophenolsulfosäuren und dem (dem 2·6-Amidonaphthol sehr nahestehenden) 2·7-Amidonaphthol beim Nachchromieren nur ein ganz pottingunechtes Violett liefern, so war das hier vorliegende Ergebnis durchaus nicht vorauszusehen.

Zur Erläuterung des Verfahrens diene folgendes

Beispiel:

16 kg 2·6-Amidonaphthol werden mit der erforderlichen Menge Natronlauge in Lösung gebracht, hierauf eine weitere Menge Natronlauge und Eis zugegeben und alsdann unter Rühren die aus 19 kg o-Amidophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazo-

lösung zufließen gelassen, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Flüssigkeit bis zuletzt stets alkalisch reagiert. In kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird nunmehr mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren entsteht ein tiefes, pottingechtes Schwarz.

In analoger Weise werden die Farbstoffe aus den Derivaten der o-Amidophenolsulfosäure dargestellt. Es liefert z. B. der Farbstoff aus o-Amido-p-kresolsulfosäure direkt angefärbt ebenfalls ein Rotviolett, das beim Nachchromieren in ein etwas rotstichiges Schwarz übergeht; der Farbstoff aus o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure liefert in saurem Bade ausgefärbt ein Blau, das beim Nachchromieren in ein sattes Schwarz übergeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 2·6-Amidonaphthol koppelt.

A. P. 727967 vom 3. März 1903, M. Kahn (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 323809 Zusatz vom 9. Oktober 1902.

No. 166768. (F. 16593.) Kl. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus 1·5-Dioxynaphthalinmonosulfosäuren.

Vom 8. August 1902.

Ausgelegt den 10. September 1903. — Erteilt den 6. November 1905.

Im Patent 157786, Kl. 22 a sind o-Oxy-monoazofarbstoffe beschrieben worden, die beim Nachchromieren schwarze Farblacke von tadelloser Pottingechtheit zu liefern vermögen. Es sind dies die Farbstoffe, die aus o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und 1·5-Dioxynaphthalin andererseits erhalten werden.

Es hat sich nun weiter herausgestellt, daß auch diejenigen Farbstoffe aus o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivaten, zu deren Herstellung an Stelle des genannten Dioxynaphthalins dessen Monosulfosäuren verwendet werden, beim Nachchromieren derartige hervorragend echte Farblacke zu liefern vermögen. Durch diese Echtheitseigenschaften unterscheiden sich die neuen Produkte vorteilhaft von den bisher bekannt gewordenen o-Oxyazofarbstoffen aus isomeren Dioxynaphthalinsulfosäuren (vergl. z. B. die Patentschrift 131527 und die britische Patentschrift 1143798.)

Beispiel:

19 kg o-Amidophenol-p-sulfosäure werden in gewöhnlicher Weise in die Diazoverbindung

übergeführt und diese zu einer eiskalten Lösung von 26,5 kg des sauren Natronsalzes der 1·5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (die z. B. durch Verschmelzen der 1:3:5-Naphthalintrisulfosäure mit Ätzalkalien gewonnen werden kann) zugegeben. Es wird sodann Natronlauge in geringem Überschuß zugefügt. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Die überschüssige Natronlauge wird durch Zugabe von Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, filtriert, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade in blautichig roten Tönen an. Beim Nachchromieren wird ein tiefes, pottingechtes Blauschwarz erhalten.

Die Darstellung der anderen nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe geschieht in vollkommen analoger Weise.

In folgender Tabelle sind die Nuancen einer Anzahl der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Produkte angeführt.

Farbstoff aus:	färbt ungebeizte Wolle	Nachchromiert
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 1·5-Dioxynaphthalin-2-sulfosäure (Patent 68344)	violett	schwarz
o-Amido-o-kresol-p-sulfosäure + 1·5-Dioxynaphthalin-2-sulfosäure	bordeaux	blauschwarz
o-Amidophenol-p-sulfosäure + 1·5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blautichig rot	blauschwarz
o-Amido-o-nitrophenol-p-sulfosäure + 1·5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blauviolett	schwarz
o-Amidophenol-p-chlor-o-sulfosäure + 1·5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure	blaurot	blauschwarz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend,

daß man die Diazoverbindungen der o-Amidophenolsulfosäuren und deren Derivate mit 1·5-Dioxynaphthalinmonosulfosäuren kuppelt.

No. 174557. (F. 16986.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 1·5-Aminonaphthol.

Vom 28. November 1902.

Ausgelegt den 24. September 1903. — Erteilt den 2. Juli 1906.

In den Patentschriften 164319 und 164516 sind o-Oxymonoazofarbstoffe beschrieben, die beim Nachchromieren auf der Faser schwarze Farblacke von hoher Pottingechtheit liefern. Diese Farbstoffe leiten sich von o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und von 1·7- und 2·6-Aminonaphthol andererseits ab.

Im Laufe der weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand hat sich nun herausgestellt, daß auch das 1·5-Aminonaphthol bei der Vereinigung mit diazotierten o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung o-Oxymonoazofarbstoffe zu liefern vermag, die analoge Echtheitseigenschaften aufweisen, wie die oben erwähnten Kombinationen. Da die in der französischen Patentschrift 300011 vom 4. Mai 1900 beschriebenen Farbstoffe aus o-Aminophenolsulfosäuren und 2·7-Aminonaphthol beim Nachchromieren nur ein ganz pottingunechtes Violett liefern, so war dieses Ergebnis durchaus nicht vorauszusehen.

Beispiel:

16 kg 1·5-Aminonaphthol werden in der erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit überschüssiger Soda versetzt und unter gutem Rühren die aus 19 kg o-Aminophenol-p-sulfosäure in üblicher Weise hergestellte Diazolösung zugegeben. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird das überschüssige Alkali mit Salzsäure abgestumpft, der Farbstoff ausgesalzen, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in braunvioletten Tönen an, beim Nachchromieren wird ein sattes Schwarz erhalten.

In analoger Weise werden die Farbstoffe aus Derivaten der o-Aminophenolsulfosäuren und 1·5-Aminonaphthol hergestellt. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe zusammengestellt.

Farbstoff aus	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Aminophenol-p-sulfosäure (Beilstein II, S. 838) + 1·5-Aminonaphthol	violett	blautichig schwarz
o-Aminophenol-p-chlor-o-sulfosäure (Französische Patentschrift 301530) + 1·5-Aminonaphthol	violett	schwarz
o-Aminophenol-o-nitro-p-sulfosäure (Patentschrift 9343) + 1·5-Aminonaphthol	blauschwarz	schwarz
o-Aminophenol-o-p-disulfosäure (Patentschrift 95942) + 1·5-Aminonaphthol	violett	blautichig schwarz
o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure (Patentschrift 45994) + 1·5-Aminonaphthol	braunviolett	schwarz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Diazverbindungen der o-Amino-

phenolsulfosäuren und deren Derivate in alkalischer Lösung mit 1·5-Aminonaphthol vereinigt.

No. 180481. (F. 17265.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 1·5-Aminonaphthol.

Zusatz zum Patente 174557 vom 28. November 1902.

Vom 17. Februar 1903.

Ausgelegt den 24. Dezember 1903. — Erteilt den 17. Dezember 1906.

Im Patent 174557 wurden o-Oxymonoazofarbstoffe beschrieben, die durch Vereinigung von diazotierten o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten mit 1·5-Aminonaphthol in alkalischer Lösung erhalten werden.

Diese Farbstoffe zeichnen sich besonders durch hohe Pottingechtheit aus.

Es wurde nun weiter gefunden, daß diejenigen o-Oxymonoazofarbstoffe, die sich von denselben Komponenten, also einerseits von o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten und andererseits vom 1·5-Aminonaphthol ableiten, bei denen aber die Kuppelung in saurer Lösung vorgenommen worden ist, analoge Echtheitseigenschaften besitzen.

Zur Darstellung dieser Farbstoffe verfährt man z. B. folgendermaßen:

19 kg o-Aminophenolsulfosäure werden in üblicher Weise diazotiert und zu einer wäßrigen Lösung von 20 kg 1·5-Aminonaphtholchlor-

hydrat unter Rühren zugegeben. Die vorhandene freie Mineralsäure wird durch Zugabe von essigsaurem Natron so weit abgestumpft, daß Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Nach längerem Rühren ist die Farbstoffbildung nahezu beendet und wird durch gelindes Erwärmen vollständig zu Ende geführt. Es wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, der Farbstoff ausgesalzen, gepreßt und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade rotviolett an, beim Nachchromieren wird ein sattes Schwarz erhalten.

In ganz analoger Weise geschieht die Darstellung der anderen Farbstoffe aus Derivaten der o-Aminophenolsulfosäure und 1·5-Aminonaphthol.

In folgender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl typischer Vertreter dieser Farbstoffgruppe zusammengestellt.

Farbstoff aus	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Aminophenol-p-sulfosäure (Beilstein II, S. 838) + 1·5-Aminonaphthol	rotviolett	schwarz
o-Aminophenol-p-chlor-o-sulfosäure (Französische Patentschrift 301530) + 1·5-Aminonaphthol	violett	schwarz
o-Amino-o-kresol-p-sulfosäure (Patentschrift 45994) + 1·5-Aminonaphthol	rotviolett	schwarz
o-Amino-m-kresol-p-sulfosäure (analog wie Nr. 3 hergestellt) + 1·5-Aminonaphthol	rotviolett	schwarz.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patent 174557 zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß

man die Diazoverbindungen der o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivate statt in alkalischer Lösung hier in saurer Lösung mit 1·5-Aminonaphthol vereinigt.

No. 167333. (F. 19774.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffes.

Vom 5. Februar 1905.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 11. Dezember 1905.

Während aus Derivaten des o-Amidophenols, speziell aus solchen, welche noch eine negative Atomgruppe im Kern enthalten, bereits eine große Anzahl von Azofarbstoffen hergestellt worden ist, sind von solchen, welche sich vom o-Amidophenol selbst ableiten, nur die Kombination mit Resorzin und Naphtholsulfosäure 2·6 beschrieben.

In der Tat findet auch die Bildung von Azofarbstoffen aus dem diazotierten o-Amidophenol mit den meisten Azokomponenten nur unter Nebenreaktionen statt, welche die Ausbeute an Azofarbstoff sehr beeinträchtigen.

Es wurde gefunden, daß die Kombination des diazotierten o-Amidophenols mit Chromotropsäure dann glatt vonstatten geht, wenn man sie in stark ätzalkalischer Lösung vornimmt, und daß der so entstandene Farbstoff in Form seines Chromlackes ein blauer Wollfarbstoff von großer Echtheit ist.

Zur Darstellung verfährt man beispielsweise wie folgt: 10,9 kg o-Amidophenol werden mit 30 kg Salzsäure von etwa 20° und Wasser in Lösung gebracht und bei 0° allmählich eine Lösung von 7 kg Nitrit zugesetzt. Diese Diazolösung läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Vermeidung von Schäumen langsam einlaufen in eine Lösung von 38 kg des neutralen Natronsalzes $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3Na)_2$ der 1·8·3·6-Dioxynaphthalindisulfosäure und

100 kg Natronlauge von 40° Bé. Nach 24 stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung vollendet. Durch Zugabe von Kochsalz und Mineralsäure bis zur sauren Reaktion kann man den Farbstoff abscheiden.

In trockener Form bildet er ein dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst. Auf Zusatz von Soda wird die Lösung blauer, auf Zusatz von Natronlauge blauviolett. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe.

Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot. Beim Nachbehandeln mit Fluorchrom geht die Färbung in ein schönes rotstichiges Dunkelblau, mit Bichromat in ein rötliches Graublau über; auch auf Chromvorbeize gibt der Farbstoff ein Marineblau von sehr guter Echtheit.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffs aus o-Amidophenol und Chromotropsäure, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Amidophenols in stark ätzalkalischer Lösung auf Chromotropsäure einwirken läßt.

No. 174789. (F. 20388.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden o-Oxymonoazofarbstoffes.

Zusatz zum Patente 167333 vom 5. Februar 1905.

Vom 7. Juli 1905.

Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 9. Juli 1906.

Im Patent 167333 ist beschrieben, daß man aus diazotiertem o-Aminophenol und Chromotropsäure in stark ätzalkalischer Lösung einen wertvollen Farbstoff erhält, der als Chromlack auf Wolle ein sehr echtes schönes Blau liefert.

Es wurde nun gefunden, daß ein Farbstoff von gleich hervorragender Schönheit und Echtheit entsteht, wenn das o-Aminophenol durch o-Amino-p-kresol



ersetzt wird.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man beispielsweise folgendermaßen:

12,3 kg o-Amino-p-kresol werden mit 30 kg Salzsäure von etwa 20° Bé. und Wasser in Lösung gebracht und bei 0° allmählich eine Lösung von 6,9 kg Nitrit zugesetzt. Die Diazolösung läßt man langsam einlaufen in eine un-

gefähr 20 bis 25° warme Lösung von 38 kg des neutralen Na-Salzes der 1·8·3·6-Dioxy-naphthalindisulfosäure und 120 kg Natronlauge von 40° Bé. Die Diazolösung ist bis zum Einlaufen kalt zu halten. Nach ungefähr 24 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Durch Zugabe von Kochsalz und Salzsäure bis zur sauren Reaktion kann dann der Farbstoff abgeschieden werden. Er bildet in trockener Form ein dunkles Pulver, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst. Auf Zusatz von Sodalösung geht die Farbe in blauviolett über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter Farbe.

Er färbt chromierte Wolle blau. Die erhaltenen Färbungen sind von außerordentlicher Echtheit.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 167333, darin bestehend, daß an Stelle der Diazoverbindung des o-Aminophenols diejenige des o-Amino-p-kresols



mit Chromotropsäure kombiniert wird.

No. 168610. (F. 19946.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes.

Vom 14. März 1905.

Ausgelegt den 2. November 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß ein wertvoller Monoazofarbstoff entsteht durch Umsetzung des diazotierten p-Chlor-o-amidophenols mit der 1·8·3·6-Dioxy-naphthalindisulfosäure.

Verglichen mit den Kombinationen aus p-Chloramidophenol und Periamidonaphtholdisulfosäure 1·8·3·6 einerseits, sowie aus Nitro-p-chlor-o-amidophenol und Chromotropsäure andererseits (französische Patentschriften 300275 und 328281) besitzt der neue Farbstoff wertvollere Eigenschaften. Die vermittelt des Farbstoffes durch nachträgliche Chromkalibehandlung oder auch auf Vorbeize erhältlichen Färbungen sind schöne indigoblau ähnliche Marineblauancen, die den Azofarbstoff zum Konkurrenzprodukt gegen Indigo und die teureren Anthrachinonfarbstoffe, wie Anthracenblau, machen. Jene beiden bekannten Azokombinationen färben dagegen trübere, schwärzlichgrüne Nuancen. Auch in der Echtheit ist der neue Farbstoff jenen Azofarbstoffen überlegen. Er liefert, als Chromlack auf Wolle fixiert, ein sehr schönes echtes Blau.

Zur Darstellung des neuen Farbstoffes kombiniert man das diazotierte p-Chloramidophenol mit der Chromotropsäure in Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali.

Beispiel:

14,3 kg p-Chlor-o-amidophenol werden unter Zusatz von 30 kg Salzsäure von etwa

20° Bé. in Wasser gelöst und bei 0 bis 5° mit 6,9 kg Nitrit diazotiert. Die Diazolösung, welche die Diazoverbindung teilweise ausgeschieden enthält, wird langsam bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen in eine Lösung von 37 kg des neutralen Natronsalzes der Chromotropsäure und 80 kg Natronlauge von 40° Bé. Die Farbstoffbildung ist nach einiger Zeit beendet. Aus der Lösung kann der Farbstoff nach Neutralisation mit einer Mineralsäure durch Aussalzen isoliert werden. Er bildet in trockener Form ein dunkles bronzierendes Pulver, welches sich in Wasser mit blautichig roter Farbe löst; diese geht auf Zusatz von Soda in Blauviolett über. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe. Er färbt Wolle in saurem Bade rot, welche Färbung beim Nachchromieren in ein recht gut chrombeständiges Blau übergeht. Auch auf mit Chrom gebeizter Wolle liefert der Farbstoff ein Blau. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheit aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotiertes p-Chlor-o-amidophenol mit 1·8·3·6-Dioxy-naphthalindisulfosäure bei Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali kombiniert.

No. 175827. (F. 20399.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 11. Juli 1905.

Ausgelegt den 14. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Orthoxymonoazofarbstoffe aus Chromotropsäure und Derivaten des diazotierten o-Aminophenols sind bisher in großer Zahl bekannt geworden. Sie sind mit Ausnahme zweier Farbstoffe durchweg hergestellt worden unter Verwendung von diazotierten Nitro- oder Sulfo-derivaten des o-Aminophenols, seiner Homologen und Substitutionsprodukte. Die beiden keine Sulfo- oder Nitrogruppe enthaltenden Farbstoffe sollen nach der Patentschrift 77551 aus o-p-Dichloraminophenol und Chromotropsäure einerseits, und nach Patent 162069 aus p-Acetamino-o-aminophenol und Chromotropsäure andererseits in sodaalkalischer Lösung hergestellt werden können. Bei Nachprüfung dieser Angaben zeigt sich jedoch, daß die Farbstoffbildung nicht glatt erfolgt.

Es wurde nun gefunden, daß es ganz allgemein gelingt, auch die nicht nitrierten und nicht sulfurierten Diazoverbindungen des o-Aminophenols, seiner Homologen und Substitutionsprodukte mit Chromotropsäure zu kombinieren, wenn diese Kombination bei Gegenwart von Kalkhydrat vorgenommen wird, und zwar daß die Farbstoffbildung stets viel glatter vor sich geht als dann, wenn man die Azokomponenten unter den sonst üblichen Bedingungen zusammenbringt.

Man verfährt praktisch in der Weise, daß man die Lösung der Chromotropsäure mit der nötigen Menge fein verteilten Kalkes versetzt und die Diazoverbindung allmählich zulaufen läßt. Nach Vollendung der Kuppelung, die für die verschiedenen Diazoverbindungen verschiedene Zeitdauer und im allgemeinen mehrere Stunden erfordert, filtriert man vom ungelösten Kalkhydrat ab, säuert dann an und fällt den Farbstoff mit Kochsalz; man kann auch die Farbstofflösung durch Zugabe von Soda vom Kalk befreien und dann entweder direkt oder nach dem Ansäuern mit Kochsalz fällen.

Auf diese Weise erhält man Farbstoffe in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute, welche Wolle im sauren Bade mit rötlichen Nuancen anfärben; sie gehen bei Nachbehandlung mit Chromaten in schöne blaue Töne über, welche eine ausgezeichnete Echtheit besitzen. Ebenso wird chromgebeizte Wolle blau gefärbt.

Die Reinheit und gute Ausbeute der nach dem neuen Verfahren erhältlichen Farbstoffe verleiht diesem auch gegenüber dem in den Patenten 167333 und 174789 beschriebenen

Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe aus o-Aminophenol bzw. o-Amino-p-kresol und Chromotropsäure in Gegenwart von Ätzalkali, einen besonderen Wert.

Es kommen als zu diazotierende Basen im wesentlichen die in der nebenstehenden Tabelle genannten in Betracht; dort sind auch die Eigenschaften der neuen Farbstoffe angegeben.

Beispiel 1.

10,9 kg o-Aminophenol werden mit 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit in bekannter Weise diazotiert und allmählich bei gewöhnlicher Temperatur hinzugegeben zu einer wäßrigen Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der 1·8·3·6-Dioxynaphthalindisulfosäure, nachdem man in diese Lösung 30 kg Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Die Farbstoffbildung ist in etwa 8 Stunden beendet. Hierauf kann man mit Salzsäure ansäuern und den Farbstoff durch Kochsalz fällen, oder man kann den Kalk durch Zugabe von Soda fällen, filtrieren und sodann den Farbstoff mit Mineralsäure und Kochsalz abscheiden.

Beispiel 2.

14,3 kg p-Chloraminophenol werden mit 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotiert und allmählich zugesetzt zu einer Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der 1·8·3·6-Dioxynaphthalindisulfosäure, nachdem man in diese Lösung 30 kg Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Nach einigen Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Man filtriert vom überschüssigen Kalk ab, säuert die Lösung mit Salzsäure an und vervollständigt die Fällung des Farbstoffs durch Zugabe von Kochsalz.

Beispiel 3.

16,6 kg p-Acetamino-o-aminophenol werden mit 30 kg Salzsäure und 6,9 kg Nitrit diazotiert und die Diazolösung allmählich eingetragen in eine mit 30 kg Kalkhydrat versetzte Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der 1·8·3·6-Dioxynaphthalindisulfosäure. In etwa 2 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet und der Farbstoff wird durch Ansäuern der vom überschüssigen Kalk abfiltrierten Lösung unter Zugabe von Kochsalz ausgefällt.

Chromotropsäure, gekuppelt mit diazotiertem	Farbe des Pulvers	Lösung in Wasser	Wässe- rige Lösung auf Zusatz von Soda	Wässe- rige Lösung auf Zusatz von HCl	Lösung in konz. Schwefel- säure	Färbung im sauren Bade	Färbung als Chrom- lack
o-Aminophenol	rötlich- grau- schwarz	rot	blauer	rot	violett	fuchsin- rot	blau
o-Amino-p-kresol $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OH} = 1 : 3 : 4$	rötlich- violett	desgl.	blau- violett	desgl.	blau- violett	blaurot	desgl.
o-Amino-m-xylenol $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4 : 5$	bronze- glänzend schwarz	desgl.	violett- blau	desgl.	violett- blau	desgl.	desgl.
p-Chlor-o-aminophenol	bronze- glänzend violett- schwarz	blau- stichig rot	violett	desgl.	blau- violett	fuchsin- rot	grün- stichig blau
p-Bromaminophenol	dunkel- bron- zierend	desgl.	desgl.	desgl.	blau	desgl.	blau
o-p-Dichlor-o-aminophenol	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	blaurot	grün- stichig blau
o-p-Dibrom-o-aminophenol	desgl.	desgl.	blauer	desgl.	desgl.	fuchsin- rot	blau
o-Chlor-o-amino-p-kresol $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 3 : 5$	desgl.	desgl.	violett	desgl.	blau- violett	desgl.	desgl.
p-Chlor-o-amino-o-kresol $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{Cl} : \text{NH}_2 = 1 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 3$	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	blau	desgl.	desgl.
m-Chlor-p-acetamino-o- aminophenol $\text{OH} : \text{Cl} : \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 : \text{NH}_2$ $= 1 : 3 : 4 : 6$	desgl.	desgl.	blauer	desgl.	blau- violett	blaurot	blau
p-Acetamino-o-aminophenol $\text{OH} : \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 6$	desgl.	desgl.	violett	desgl.	desgl.	violettrot	desgl.
p-Chlor-o-acetamino-o-aminophenol $\text{OH} : \text{Cl} : \text{NHCOCH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 2 : 6$	desgl.	rot	desgl.	desgl.	grün- stichig blau	fuchsin- rot	desgl.
m-Acetamino-o-aminophenol $\text{OH} : \text{NHCOCH}_3 : \text{NH}_2 = 1 \cdot 3 \cdot 6$	desgl.	blau- stichig rot	blauer	desgl.	blau- violett	violett	desgl.
m-Acetamino-o-amino-p-kresol $\text{CH}_3 : \text{OH} : \text{NHCOCH}_3 : \text{NH}_2$ $= 1 : 4 : 2 : 5$	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	violett- blau	rotviolett	desgl.
o-Amino-p-oxybenzoesäure $\text{COOH} : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 5$	desgl.	desgl.	violett	desgl.	desgl.	fuchsin- rot	desgl.
o-Acetamino-o-amino-p-oxy- benzoesäure $\text{COOH} : \text{OH} : \text{NHCOCH}_3 : \text{NH}_2$ $= 1 : 4 : 3 : 5$	desgl.	desgl.	blauer	desgl.	blau	desgl.	desgl.
o-Amino-p-oxybenzoesäure- methylester $\text{COOCH}_3 : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 4 : 5$	desgl.	rot	violett	desgl.	violett- blau	desgl.	desgl.
o-Amino-m-oxybenzoesäure- methylester $\text{COOCH}_3 : \text{OH} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$	desgl.	blau- stichig rot	desgl.	desgl.	blau	desgl.	desgl.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Orthooxy-monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von nicht nitrierten und nicht sulfurierten Derivaten des o-Aminophenols und seiner Homologen in Gegenwart von Kalkhydrat mit 1 · 8 · 3 · 6-Dioxynaphthalindisulfosäure (Chromotropsäure) kombiniert.

A. P. 826279, 826280, 826281, 826282 vom 4. August 1905. K. Schirmacher und Friedr. Schmidt (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) Farbstoffe aus o-Aminophenol, p-Chloro-aminophenol, o-Amino-p-kresol + Chromotropsäure. A. P. 827468 vom 4. Januar 1906 (K. Schirmacher und Friedr. Schmidt) Farbstoff aus m-Nitro-o-aminophenol (OH:NH₂:NO₂ = 1:2:5) + Chromotropsäure. Kombination bei Gegenwart von Erdalkali. E. P. 26380 vom 18. Dezember 1905. Fr. P. 361649 vom 26. Juli 1905.

No. 184689. (F. 20704.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 175827 vom 11. Juli 1905. *)

Vom 28. September 1905.

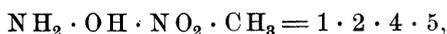
Ausgelegt den 23. August 1906. — Erteilt den 2. April 1907.

In der Patentschrift 175827 wurde gezeigt, daß die Anwesenheit von Kalkhydrat bei der Umsetzung der diazotierten o-Aminophenole, welche keine Sulfo- und Nitrogruppen enthalten, mit Chromotropsäure einen überraschenden Effekt zur Folge hat, indem dann die Umsetzung zum Azofarbstoff, die unter anderen Bedingungen ungünstig verläuft, mit recht guter Ausbeute stattfindet.

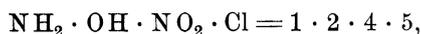
Bei weiteren Versuchen wurde gefunden, daß ein ähnlicher günstiger Effekt sich auch einstellt, wenn man diejenigen Nitro-o-aminophenole in Gegenwart von Kalkhydrat mit Chromotropsäure kombiniert, in denen die Nitrogruppe die Parastellung zur Aminogruppe einnimmt, welche also zugleich Paranitranilinderivate sind. Solche o-Aminophenole, wie z. B. Nitroaminophenol



Nitroaminokresol



Nitrochloraminophenol



Nitroaminoxybenzoesäure



lassen sich zwar in Form ihrer Diazoverbindungen auch in Gegenwart von Soda und Ätzalkali mit Chromotropsäure umsetzen, die Ausbeute und Reinheit der entstehenden Farbstoffe

ist jedoch dann viel ungünstiger als unter Anwendung von Kalkhydrat.

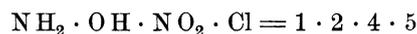
Die vorerwähnten Oxy-p-nitranilinderivate können durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden o-Aminophenole, Nitrieren der so entstehenden Carbonylverbindungen und nachfolgendes Erhitzen mit verseifenden Mitteln, wie z. B. Kalkhydrat, Soda usw., dargestellt werden.

Das Nitroaminophenol



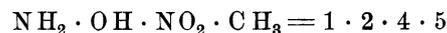
ist bereits bekannt (vergl. Patentschrift 165650).

Das Nitrochloraminophenol



bildet ein gelbbraunes kristallinisches Pulver, welches sich in heißem Wasser schwer mit gelber Farbe löst. Das salzsaure Salz ist schwerer löslich als das des 5-Nitro-6-aminophenols. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist tief rotbraun gefärbt. Mit Salzsäure und Nitrit behandelt bildet es eine schwer lösliche Diazoverbindung.

Das Nitroaminokresol



und seine schwer lösliche Diazoverbindung sind gelb gefärbt. Die Base ist löslich in heißem Wasser und in verdünnter Salzsäure. Die Lösung der Alkalisalze ist rotbraun.

Die Nitroaminoxybenzoesäure



*) Früheres Zusatzpatent 178304.

bildet gelb gefärbte Kristallnadelchen, welche sich in heißem Wasser lösen; mit Alkalien bildet sie gelbbraune Lösungen. Das salzsaure Salz ist leicht löslich und gibt mit Nitrit eine schwer lösliche gelbe Diazoverbindung.

Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Farbstoffe geben als Chromlacke auf der Wolle fixiert schöne und echte blaue Färbungen.

Beispiel 1.

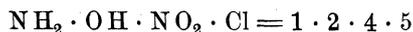
15,4 kg Nitroaminophenol



werden in 25 kg Salzsäure von etwa 20° Bé. gelöst und mit 6,9 kg Nitrit diazotiert. Die Diazoverbindung wird eingetragen in eine Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure (Chromotropsäure), die mit 25 kg Kalk angerührt ist. Nach einigen Stunden filtriert man und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Kochsalz und Salzsäure ab. Er bildet ein dunkles bronzierendes Pulver, das sich mit roter Farbe in Wasser löst. Er färbt chromierte Wolle in grünstichig blauer Nuance.

Beispiel 2.

18,6 kg Nitrochloraminophenol



werden mit 25 kg Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 kg Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung zu einer mit 25 kg Kalk verrührten Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man, fällt den gelösten Kalk durch Soda und scheidet dann den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz ab. Er bildet ein dunkles glänzendes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst; er färbt auf chromierte Wolle ein grünstichiges Blau.

Beispiel 3.

16,8 kg 5-Nitro-2-amino-p-kresol werden mit 25 kg Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 kg Nitrit diazotiert und die Diazoverbindung zu einer mit 25 kg Kalk verrührten Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man, fällt den gelösten Kalk durch Soda und scheidet den Farbstoff durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz ab. Er bildet ein dunkles Pulver, dessen wäßrige Lösung rot ist. Er färbt ebenfalls chromierte Wolle in sehr echten grünblauen Nuancen.

Beispiel 4.

19,8 kg Nitroaminoxybenzoesäure



werden mit 25 kg Salzsäure (20° Bé.) und 6,9 kg Nitrit diazotiert und sodann zu einer mit 25 kg Kalk versetzten Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure gegeben. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Salzsäure und Kochsalz ab. Er bildet ein dunkles bronzierendes Pulver, dessen wäßrige Lösung rot ist. Er färbt gechromte Wolle dunkelblau.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch Patent 175827 geschützten Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man in Anwesenheit von Kalkhydrat an Stelle der in dem Patent 175827 bezeichneten Aminophenole solche diazotierte Nitro-o-aminophenole, die zugleich Paranitranilinderivate sind, mit 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure umsetzt.

Hinsichtlich der Darstellung von 5-Nitro-2-amino-phenol vergl. D. R. P. 165650 S. 133.

No. 178304. (F. 21012.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 175827 vom 11. Juli 1905.

Vom 10. Dezember 1905.

Ausgelegt den 21. Juni 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Im Patent 175827 wurde ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die sich von der Chromotropsäure ableiten, beschrieben, das darin besteht, daß man diazotierte o-Amino-

phenole, die keine Nitro- oder Sulfogruppe enthalten, in Gegenwart von Kalkhydrat auf jene Dioxynaphthalindisulfosäure einwirken läßt.

Die auffallende Wirkungsweise des Kalk-

hydrats, nämlich die Herbeiführung eines glatten Reaktionsverlaufs im Gegensatz zu den üblichen Azokombinationsbedingungen, bleibt zunächst unerklärt. Es wurde indes bei weiterer Untersuchung gefunden, daß andere Erdalkalihydroxyde auch Magnesium- und Zinkoxydhydrat, die Vereinigung der in Rede stehenden Diazophenole mit Chromotropsäure wie Kalkhydrat gleichgünstig beeinflussen. Verwendet man Magnesium- oder Zinkhydroxyd für solchen Zweck, so ist es angezeigt, die Temperatur bei etwa 30 bis 40° zu halten, da sonst die Umsetzung zu langsam erfolgt.

Beispiel 1.

14,3 kg p-Chlor-o-aminophenol werden wie üblich diazotiert und dann zugegeben zu der Lösung von 38 kg des neutralen Natriumsalzes der Chromotropsäure, in die eingetührt sind 23 kg Zinkoxydhydrat. Man erwärmt auf 30 bis 35° und filtriert, nachdem die Farbstoffbildung im Verlauf einiger Stunden beendet ist. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz scheidet man dann den Farbstoff ab, welcher die im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften zeigt.

Beispiel 2.

17,8 kg o-p-Dichlor-o-aminophenol werden in bekannter Weise in die Diazoverbindung übergeführt und diese eingetragen in die Lösung von 38 kg des Natriumsalzes der Chromotropsäure, zu welcher hinzugegeben ist Magnesiumoxydhydrat frisch hergestellt durch Füllen von 40 kg Bittersalz mit äquivalenter Menge Natronlauge. Man erwärmt allmählich auf 30°. Die Farbstoffbildung vollzieht sich im Laufe mehrerer Stunden; dann wird filtriert, angesäuert und Kochsalz zugegeben, um den schon beschriebenen Farbstoff abzuschneiden.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer o-Diazophenole.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 175827, darin bestehend, daß man an Stelle von Kalkhydrat die Hydrate anderer Erdalkalien oder auch Magnesium- oder Zinkoxydhydrat bei der Vereinigung der nicht nitrierten und nicht sulfurierten o-Diazophenole mit Chromotropsäure verwendet.

No. 188819. (F. 21209.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 184689 vom 28. September 1905.

Vom 27. Januar 1906.

Ausgelegt den 23. August 1906. — Erteilt den 15. Juli 1907.

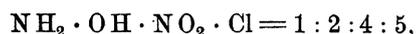
In der Patentschrift 184689 wurde ein Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, die sich von der Chromotropsäure ableiten, beschrieben, das darin besteht, daß man diejenigen diazotierten Nitro-o-aminophenole in Gegenwart von Kalkhydrat mit Chromotropsäure kombiniert, welche zugleich p-Nitranilinderivate sind, z. B. Nitroaminophenol



Nitroaminokresol



Nitrochloraminophenol



Nitroaminoxybenzoesäure



Die auffallende Wirkungsweise des Kalkhydrats, nämlich der glatte Reaktionsverlauf in dessen Gegenwart im Gegensatz zu üblichen Azokombinationsbedingungen, bleibt zunächst unerklärt. Es wurde bei weiterer Untersuchung gefunden, daß auch andere Erdalkalioxyhydrate, sowie Magnesium- und Zinkoxydhydrat die Umsetzung der in Rede stehenden Diazonitrophenole mit Chromotropsäure zum Monoazofarbstoff wie Kalkhydrat gleich günstig beeinflussen. Verwendet man Magnesium- oder Zinkoxydhydrat in solchem Verfahren, so ist es angezeigt, die Temperatur bei etwa 30 bis 40° zu halten, um die sonst langsam erfolgende Umsetzung zu beschleunigen.

Beispiel 1.

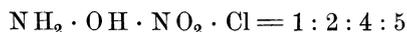
Zu der Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure gibt man 25 kg Zinkoxydhydrat und die aus 15,4 kg Nitroaminophenol



mit 25 kg Salzsäure (20° Bt.) und 6,9 kg Nitrit dargestellte Diazoverbindung. Man erwärmt unter Umrühren auf 30 bis 35°. Im Verlauf einiger Stunden ist dann die Farbstoffbildung beendet. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz scheidet man den Farbstoff ab, dessen Eigenschaften schon in der Patentschrift 184689 beschrieben sind.

Beispiel 2.

18,6 kg Nitrochloraminophenol



werden wie üblich in die Diazoverbindung übergeführt und diese in die Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen, zu welcher Magnesiumoxydhydrat hinzugegeben ist, frisch hergestellt durch Fällen von 40 kg Bittersalz mit äquivalenter Menge Natronlauge. Man erwärmt allmählich auf 30°. Die Farbstoffbildung vollzieht sich im Laufe mehrerer Stunden, dann wird filtriert, angesäuert und Kochsalz zugegeben, um den schon beschriebenen Farbstoff abzuscheiden.

Beispiel 3.

Die aus 16,8 kg 5-Nitro-2-amino-p-kresol wie üblich erhaltene Diazoverbindung wird in

die mit 50 kg Barythydrat versetzte Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den bekannten Farbstoff aus der Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Kochsalz ab.

Beispiel 4.

19,8 kg Nitroaminooxybenzoesäure



werden nach üblicher Methode in die Diazoverbindung übergeführt und diese in eine mit 50 kg Barythydrat versetzte Lösung von 38 kg des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren filtriert man und scheidet den schon bekannten Farbstoff aus der Lösung durch Salzsäure und Kochsalz ab.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 184689 (Zusatz zum Patent 175827) zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man das dort bei der Kupplung der Azokomponenten verwendete Kalkhydrat durch andere Erdalkalihydroxyde oder durch Magnesium- oder Zinkoxydhydrat ersetzt.

Fr. P. 361649 Zusatz vom 21. Dezember 1905.

PATENTANMELDUNG F. 21397. KL. 22 a.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patent 184689.

Vom 26. Februar 1906.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 184689, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen derjenigen Nitro-o-aminophenole, die zugleich Paranitranilinderivate sind anstatt

bei Gegenwart von Kalkhydrat in neutraler, organischsaurer oder mineralisaurer Lösung mit 1 : 8 - Dioxynaphthalin-3 · 6 - disulfosäure kombiniert.

PATENTANMELDUNG F. 21151. KL. 22 a.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 13. Januar 1906.

Zurückgezogen Februar 1907.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der nicht nitrierten und

nicht sulfurierten o-Aminophenole in Gegenwart von Pyridin mit 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure kombiniert.

PATENTANMELDUNG F. 21581. KL. 22 a.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zur Anmeldung F. 21151.

Vom 26. Januar 1906.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens der Anmeldung F. 21151 IV/22 a zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen in Gegenwart von Pyridin,

darin bestehend, daß man an Stelle von nicht nitrierten und nicht sulfurierten o-Aminophenolen hier solche Nitro-o-aminophenole verwendet, die zugleich Paranitranilinderivate sind.

No. 172457. (O. 5017.) KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
 IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes.

Vom 19. November 1905.

Ausgelegt den 19. Februar 1906. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Es ist bekannt, daß Diazophenol und dessen Derivate mit Naphtholsulfosäuren in sodaalkalischer, meist sogar stark ätzalkalischer Lösung gekuppelt werden müssen, um eine Farbstoffausbeute zu erhalten, welche den Ansprüchen genügt, welche die Technik heute stellen muß.

Es wurde nun im Gegensatz hierzu gefunden, daß die Diazoverbindung aus p-Chlor-o-amidophenol mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure nicht nur sehr glatt in essigsaurer Lösung kombiniert, sondern hierbei auch eine wesentlich bessere Ausbeute an Farbstoff erhalten wird als bei Kombination in ätzalkalischer Lösung. Besonders bemerkenswert ist, daß Kuppelung in sodaalkalischer Lösung eine ganz ungenügende Farbstoffausbeute liefert. Dieser Umstand läßt den Vorteil der essigsaurer Kombination noch unerwarteter erscheinen.

Der durch essigsaurer Kombination erhaltene Farbstoff ist identisch mit demjenigen des Patentes 168610 und besitzt die gleich

guten Echtheitseigenschaften. Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

14,3 Teile p-Chlor-o-amidophenol werden in 150 Teilen Wasser und 28,5 Teilen Salzsäure 20° Bé. gelöst, mit 6,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die Diazoverbindung einfließen gelassen in eine Lösung von 37 Teilen des Dinatriumsalzes der 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure und 34 Teilen essigsaurer Natron. Es wird anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25 bis 30° gerührt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, und dann der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß die Diazoverbindung aus p-Chlor-o-amidophenol mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure in essigsaurer Lösung kombiniert wird.

No. 173249. (O. 5021.) KL. 22a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes.

Zusatz zum Patente 172457 vom 19. November 1905.

Vom 22. November 1905.

Ausgelegt den 1. März 1906. — Erteilt den 5. Juni 1906.

Im Patent 172457 ist ein Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes p-Chlor-o-aminophenol \rightarrow 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure beschrieben, bei welchem die Kombination in essigsaurer Lösung stattfindet. Neu und unerwartet ist dabei der glatte Reaktionsverlauf, während sonst zur Erzielung des erwähnten Farbstoffes Kombination von Diazophenolderivaten in alkalischer Lösung nötig ist.

Es wurde nun bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes gefunden, daß auch das o-Diazophenol selbst mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure in essigsaurer Lösung glatt kuppelt. Da Diazophenol mit den meisten Azokomponenten nur unvollkommen mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure aber nach den Angaben des Patentes 167333 nur in stark ätzalkalischer Lösung glatt kombiniert, so muß dieses Resultat als recht überraschend bezeichnet werden. Hierzu kommt noch, daß die Ausbeute an Farbstoff aus o-Aminophenol + 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure bei essigsaurer Kombination noch etwas besser ist als bei stark ätzalkalischer.

Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert:

Beispiel:

10,9 Teile o-Aminophenol werden in Wasser und 25 Teile Salzsäure 20° Bé. gelöst, mit 6,9 Teilen Natriumnitrit bei etwa 10° diazotiert und in eine Lösung von 38 Teilen des Dinatriumsalzes der 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure und 31,3 Teilen Natriumacetat in Wasser bei etwa 25° einfließen gelassen; dann wird langsam auf 40° erwärmt und etwa 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Am nächsten Tag wird bis 70° angewärmt und der Farbstoff nach Zugabe von 15 Teilen Salzsäure 20° Bé. mit Salz gefällt. Der so erhaltene Farbstoff ist mit demjenigen der Patentschrift 167333 identisch.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch Patent 172457 geschützten Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man an Stelle der Diazoverbindung des p-Chlor-o-aminophenols hier das o-Diazophenol selbst mit 1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure in essigsaurer Lösung kombiniert.

No. 174905. (F. 20612.) KL. 22a. FARBWERKE FORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 6. September 1905.

Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Kombination von diazotierten halogensubstituierten o-Aminophenolen mit Perichlornaphtholsulfosäuren wertvolle neue Farbstoffe gewinnt, und zwar, daß solche Kombination nur sehr mangelhaft in sodaalkalischer oder ätzalkalischer Lösung stattfindet, dagegen leicht und mit günstiger Ausbeute in Gegenwart von Kalkhydrat.

Die Perichlornaphtholsulfosäuren, z. B. 1·8·3·6- und 1·8·4·6- werden aus den entsprechenden Aminonaphtholsulfosäuren er-

halten nach dem in der Patentschrift 79055 beschriebenen Verfahren.

Die neuen Farbstoffe zeichnen sich aus durch die Echtheit der mit ihnen auf Wolle fixierten schönen blauen Chromlacke.

Beispiel 1.

14,3 kg p-Chlor-o-aminophenol werden mit 30 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,8 kg Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 kg des neutralen Natronsalzes der 1·8·3·6-

Perichlornaphtholdisulfosäure, in welche man etwa 28 kg Kalkhydrat in feiner Verteilung eingerührt hat. Die Farbstoffbildung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt. Nach 8 bis 10 Stunden filtriert man und kann aus der Lösung den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure, bis zur sauren Reaktion, und Kochsalz fällen.

Der Farbstoff bildet in trockener Form ein Pulver, welches sich in Wasser mit roter Farbe löst. Er färbt mit Chromsalzen gebeizte Wolle echt blau.

Beispiel 2.

17,8 kg o-p-Dichlor-o-aminophenol werden mit 25 kg Salzsäure von etwa 25° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 kg des neutralen Natronsalzes der 1·8-Chlornaphthol-4·6-disulfosäure, die mit 26 kg Kalkhydrat in feiner Verteilung verührt ist. Nach achtstündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur filtriert man und fällt den Farbstoff durch Mineralsäure und Kochsalz.

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit roter Farbe und färbt mit Chromsalzen gebeizte Wolle echt blau.

In entsprechender Weise gewinnt man z. B. die Farbstoffe aus p-Chlor-o-aminophenol mit 1·8-Chlornaphthol-4·6-disulfosäure und o-p-Dichlor-o-aminophenol mit 1·8-Chlornaphthol-3·6-disulfosäure, die ebenfalls als dunkle, in Wasser mit roter Farbe lösliche Pulver erhalten werden. Sie geben auf chromierter Wolle oder durch Nachchromieren der im sauren Bade entstehenden Färbung echte blaue Nuancen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Orthooxy-monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die diazotierten halogensubstituierten o-Aminophenole in Gegenwart von Kalkhydrat kombiniert mit Perichlornaphtholsulfosäuren.

No. 177624. (F. 21152.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 174905 vom 6. September 1905.

Vom 14. Januar 1906.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Im Patent 174905 ist ein Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen beschrieben, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen halogensubstituierter o-Aminophenole in Gegenwart von Kalkhydrat mit 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren kombiniert.

Es wurde nun gefunden, daß man mit gleichem Erfolge die Kombination in Gegenwart von Barythydrat, Strontiumoxydhydrat, Zinkoxydhydrat ausführen kann. Die so erhältlichen Farbstoffe sind identisch mit denen des Hauptpatentes.

In folgender Weise kann man die Farbstoffe gewinnen:

Beispiel 1.

17,8 kg o-p-Dichlor-o-aminophenol werden mit 30 kg Salzsäure von etwa 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 kg des Dinatriumsalzes der 1·8-Chlornaphthol-4·6-disulfosäure, die mit

30 kg Barythydrat versetzt ist. Nach ungefähr achtstündigem Rühren filtriert man ab, macht die Lösung sauer und fällt den Farbstoff durch Kochsalz aus.

Der Farbstoff ist identisch mit dem nach dem Hauptpatent mit Kalkhydrat hergestellten.

Beispiel 2.

14,3 kg p-Chlor-o-aminophenol werden mit 30 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und eingetragen in eine Lösung von 39 kg des Dinatriumsalzes der 1·8-Chlornaphthol-3·6-disulfosäure, in welche man etwa 30 kg Zinkoxydhydrat eingerührt hat. Nach Beendigung der Farbstoffbildung filtriert man und fällt aus der Lösung den Farbstoff durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz aus. Der Farbstoff ist identisch mit dem nach dem Verfahren des Hauptpatentes in Gegenwart von Kalkhydrat hergestellten.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 174905, darin bestehend, daß die Kombination der Diazoverbindungen von halogensubstituierten

o-Aminophenolen mit 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren in Gegenwart von Barythydrat, Strontiumoxydhydrat und Zinkoxydhydrat ausgeführt wird.

No. 181124. (F. 21419.) KL. 22 a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 174905 vom 6. September 1905.

Vom 2. März 1906.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

In dem Patent 174905 und dessen Zusatzpatent 177624 sind neue o-Oxymonoazofarbstoffe beschrieben, welche dargestellt werden durch Kombination von Diazoverbindungen halogensubstituierter o-Aminophenole mit 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren in Gegenwart von Kalkhydrat oder dessen Ersatzmitteln, wie Barythydrat, Strontiumhydrat, Zinkoxydhydrat. Im Laufe der weiteren Untersuchungen hat sich nun gezeigt, daß die gleichen wertvollen Farbstoffe erhalten werden, wenn man die Kombination in Gegenwart organischer Säuren oder in neutraler Lösung vornimmt.

Man verfährt z. B. in folgender Weise:

Beispiel 1.

14,3 kg p-Chloraminophenol werden mit 25 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und darauf eingetragen in eine Lösung von 38,5 kg des Dinatriumsalzes der 1·8-Chlornaphthol-3·6-disulfosäure, welcher zugesetzt sind 30 kg Natriumacetat. Unter Rühren erwärmt man auf etwa 30° so lange, bis keine unveränderte Diazoverbindung mehr vorhanden ist. Der Farbstoff ist zum größten Teile abgeschieden. Man vervollständigt die Abscheidung durch Kochsalz und filtriert ab.

Beispiel 2.

17,8 kg o-p-Dichlor-o-aminophenol werden mit 25 kg Salzsäure von etwa 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert, darauf Sodalösung zugesetzt bis zur Neutralität und sodann unter Rühren eine Lösung von 38,5 kg des Dinatriumsalzes der 1·8-Chlornaphthol-4·6-disulfosäure eingetragen. Man rührt bei etwa 30° so lange, bis keine unveränderte Diazoverbindung mehr vorhanden ist. Die vollständige Abscheidung des Farbstoffes kann durch Zugabe von Salzsäure und Kochsalz bewirkt werden.

Die Farbstoffe zeigen die schon im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Abänderung des in dem Hauptpatent 174905 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus den Diazoverbindungen halogensubstituierter o-Aminophenole und 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man anstatt in Gegenwart von Kalk oder seiner Ersatzmittel die Kombination in neutraler Lösung oder in Gegenwart organischer Säuren ausführt.

No. 167203. (K. 26356.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.

Vom 27. November 1903.

Ausgelegt den 17. November 1904. — Erteilt den 4. Dezember 1905.

Die α -Naphthol-o-sulfosäure hat sich bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht bewährt. Es wurde aber nunmehr gefunden, daß die aus dieser Säure mit den Diazoverbindungen

der Orthoamidophenolderivate erhaltenen Farbstoffe beim Nachchromieren auf der Faser Färbungen von ganz hervorragender Echtheit liefern. Sie widerstehen der stärksten Wäsche

und Walke, ohne an Intensität zu verlieren und färben bei diesen Prozessen etwa gleichzeitig vorhandene weiße Wolle gar nicht und weiße Baumwolle nur in äußerst geringen Spuren an. Die Nuance schwankt je nach der angewendeten Diazoverbindung von einem rotstichigen bis zu einem grünstichigen Schwarz.

In der Patentschrift 78409 wird der Farbstoff *o*-Amidophenol + „Schäffers-Säure“ erwähnt. Gemeint ist das Produkt aus *o*-Amidophenol und β -Naphtholsulfosäure Schäffer 2.6. Unter dem Synonym „Schäffers-Säure“ wird stets das β -Naphtholderivat gemeint.

Damit steht es völlig im Einklang, daß in der „Tabellarischen Übersicht der künstlichen Farbstoffe“ von Schultz und Julius, unter den für die Industrie in Betracht kommenden Naphtholsulfosäuren die 1-Naphthol-2-sulfosäure gar nicht angeführt ist. In dem Werk „Fort-schritte der Teerfarbenindustrie“ von P. Friedländer, Band 1, S. 351, heißt es in dem Kapitel „Sulfosäuren des α - und β -Naphthol“:

„Die durch direkte Sulfierung von α -Naphthol dargestellten α -Naphtholmono- und -disulfosäuren sind zur Darstellung von Azofarbstoffen ungeeignet.“

Beispiel:

14,4 kg *p*-Chlor-*o*-amidophenol werden in der bekannten Weise diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man zu der wäßrigen Lösung von 26 kg Natriumsalz der 1-Naphthol-2-sulfosäure zulaufen und versetzt hierauf mit so viel Soda, bis schwach alkalische Reaktion vorherrscht. Nach mehreren Stunden salzt man den Farbstoff aus. Er färbt Wolle direkt in orangebrauner Nuance an, die bei einer Nachbehandlung mit Bichromat in ein Grünschwarz übergeht. Verwendet man anstatt Chloramidophenol Nitroamidophenol, so färbt der entsprechende Farbstoff Wolle in etwas röteren Nuancen an. Der analoge Farbstoff aus Pikraminsäure ergibt braunschwarze, der aus *o*-Nitro-*o*-amidophenol-*p*-sulfosäure violett-schwarze Töne auf Wolle.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der Orthoamidophenol-derivate mit der 1-Naphthol-2-sulfosäure versetzt.

Fr. P. 345085 vom 25. Juli 1904.

No. 156157. (B. 36330.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung schwarzer nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.

Vom 5. Februar 1904.

Ausgelegt den 4. Juli 1904 — Erteilt den 3. Oktober 1904.

Farbstoffe, welche einen Alkylsulfonrest enthalten, sind bisher nur in beschränktem Maße bekannt geworden. Witt beschreibt (Ber. 27, 2370) einige Kombinationen dieser Art und weist nach, daß der Eintritt einer Alkylsulfongruppe in eine Amidogruppe im Gegensatz zur Acetylgruppe den auxochromen Charakter der Amidogruppe nicht aufhebt, so daß das betreffende Amin als „Pseudonaphthol“ kuppelungsfähig bleibt.

In dem Patent 120081 ist versucht worden, die Gruppe des Pseudonaphthols in Azofarbstoffen praktisch zu verwerten. In diesem Patent wird die Überführung von Azofarbstoffen aus 1.8-Amidonaphtholdisulfosäuren in solche, welche die Benzol- oder Toluolsulfaminogruppe enthalten, durch Behandlung jener Farbstoffe mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid beschrieben. Die verwendeten Farbstoffe leiten sich ab von den Diazoverbindungen des Anilins, der Naphthionsäure und des *p*-Nitranilins; die Kombinationen mit *p*-Nitranilin sollen durch Schwefelalkali in Derivate des *p*-Phenyldiamins übergeführt werden. Von den durch

Vereinigung dieser Diazoverbindungen mit 1.8-Amidonaphthol-4-sulfosäure und 1.8-Amidonaphthol-6-sulfosäure entstehenden Farbstoffen wird angegeben, daß sie bei der Behandlung mit Alkylsulfosäurechloriden „nur schwerlösliche bzw. unlösliche Farbstoffe“ geben, und Kombinationen dieser Monosulfosäuren sind dementsprechend nicht beansprucht. Von den Farbstoffen der Alkylsulfonverbindungen der 1.8:3.6- und 1.8:4.6-Amidonaphtholdisulfosäure ist angegeben, daß sie Wolle in lebhaften licht- und waschechten, blautichigen roten bis blauvioletten Tönen färben.

Farbstoffe, welche geeignet sind, sowohl als Beizen-(Einbadfarbstoffe) wie als Säurefarbstoffe Verwendung zu finden, sind bisher aus Alkylsulfonverbindungen nicht dargestellt worden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Alkylsulfonverbindungen der 1.8-Amidonaphthol-5-sulfosäure in Kombination mit Pikraminsäure Farbstoffe bilden, welche im Gegensatz zu den Farbstoffen der 1.8-Amidonaphtholmonosulfosäuren des Patents 120081 eine den praktischen

Anforderungen vollkommen genügende Löslichkeit besitzen. Sie färben in saurem Bade violett-schwarz und gehen beim Chromieren in ein schönes blumiges Blauschwarz von wertvollen Echtheitseigenschaften über.

Dieses Verhalten war auch insofern nicht vor auszusehen, als die Kombination der Pikraminsäure mit 1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure beim Färben in saurem Bade zwar gleichfalls ein Violett-schwarz, bei der Nachbehandlung mit Bichromat aber ein ausgesprochenes Grün-schwarz liefert. Es ist mithin in vorliegendem Fall durch Einführung einer Pseudohydroxylgruppe in die 1·8-Amidonaphthol-5-sulfosäure ein ganz unerwarteter günstiger Effekt erzielt.

Pikraminsäure-azo-Benzolsulfamidonaphtholsulfosäure 1:8:5.

Die Darstellung der Benzolsulfamidonaphtholsulfosäure erfolgt durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf eine alkalische Lösung des Natronsalzes der 1·8-Amidonaphthol-5-sulfosäure. Zweckmäßigerweise scheidet man die ziemlich leicht lösliche Benzolsulfamido-Verbindung nicht ab, sondern bestimmt, nachdem man sich überzeugt hat, daß keine unveränderte (Disazofarbstoff bildende) Amidonaphtholsulfosäure mehr vorhanden ist, den Gehalt der eventuell filtrierten Lösung an Benzol-

sulfamidonaphtholsulfosäure durch Titration mit einer Diazoverbindung, z. B. p-Nitrodiazobenzol, in essigsaurer Lösung.

Zur Darstellung des Farbstoffs läßt man die aus einem Teil Pikraminsäure in bekannter Weise erhaltene Diazoverbindung auf zwei Teile benzolsulfamidonaphtholsulfosaures Natron in schwach sodaalkalisch gehaltener Lösung einwirken. Der Farbstoff scheidet sich in kristallinischer Form ab. Er wird abfiltriert, mit stark verdünnter Kochsalzlösung gewaschen, gepreßt und getrocknet.

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit violetter Farbe; auf Zusatz von Alkali wird die Lösung rot, auf Zusatz von Säure entsteht eine bläulichrote Fällung.

Wendet man an Stelle von Benzolsulfochlorid andere Arylsulfochloride an, z. B. o- oder p-Toluolsulfochlorid bzw. Gemische beider, so erhält man Farbstoffe von im wesentlichen ähnlichen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung schwarzer nachchromierbarer Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man Pikraminsäure mit den Alkylsulfonverbindungen der 1·8-Amidonaphthol-5-sulfosäure kombiniert.

PATENTANMELDUNG F. 21052. KL. 22 a.

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 19. Dezember 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Derivaten des o-Aminophenols, welche Nitrogruppen oder Halogen,

oder beides, aber keine Sulfogruppen enthalten, mit den 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäuren kuppelt.

Fr. P. 367504 vom 28. Juni 1906.

No. 163054. (A. 10917.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.

Vom 26. April 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Wollfarbstoffe, welche beim Nachbehandeln mit Kupfersalzen blaue Nuancen liefern, sind durch eine Reihe von Patentschriften bekannt

geworden. Charakteristisch für die Zusammensetzung aller darin beschriebenen Azofarbstoffe ist, daß sie durch Kombination von Orthoxy-

diazokörpern mit den verschiedenen Periamidonaphtholsulfosäuren oder mit der aus der Perinaphthylendiaminsulfosäure 1·8·4 entstehenden Azimidsulfosäure (Patentschriften 139908 bzw. 143387) gebildet sind.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß eine Klasse von Farbstoffen ganz anderer Zusammensetzung bei Nachbehandlung mit Kupfersalzen ebenfalls wertvolle violette bis reinblaue Nuancen ergeben. Es sind dies die Azofarbstoffe aus o-Amidophenolsulfosäure, deren homologen und substituierten Derivaten mit Äthyl- α -Naphthylamin. Dabei zeigt sich, daß rein blaue Nuancen hauptsächlich dann erhalten werden, wenn in der verwendeten Diazophenolsulfosäure die Sulfo-Gruppe benachbart zum Hydroxyl steht.

Beispiel für die Herstellung der Farbstoffe:

20,3 kg 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure werden in Wasser und der zur Bildung des Natronsalzes nötigen Menge Soda gelöst. Dazu gibt man in der Kälte 35 kg Salzsäure (spez. Gew. 1,15) und diazotiert mit 7 kg Natriumnitrit; die zunächst ausgeschiedene Amido-kresolsulfosäure geht dabei in Lösung. Zur gelben Diazolösung läßt man hierauf 20,7 kg

Äthyl-naphthylaminchlorhydrat gelöst in Wasser zufließen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort unter Ausscheidung eines violetten Niederschlages. Nach einigen Stunden stumpft man die überschüssige Mineralsäure mit Natriumacetat ab und setzt das Rühren unter Erwärmen auf 50 bis 60° fort, bis mit alkalischer Resorzinlösung nur noch Spuren der Diazokresolsulfosäure nachzuweisen sind. Man filtriert hierauf von der gebildeten Farbstoffsäure ab, löst dieselbe in verdünnter Sodalösung, fällt das gebildete Natronsalz mit Salz aus, filtriert, preßt und trocknet.

Die Eigenschaften verschiedener Farbstoffe vorliegender Erfindung sind in der Tabelle auf Seite 625 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß Orthoamidophenolsulfosäure sowie ihre homologen und substituierten Derivate mit Äthyl- α -Naphthylamin kombiniert werden.

E. P. 2228 vom 4. Februar 1905. Fr. P. 359858 vom 4. Februar 1905. 359600 vom 27. Januar 1905.

No. 175625. (C. 14034.) KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK vorm. SANDOZ IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 27. Oktober 1905.

Ausgelegt den 11. Juni 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Aus den Diazoverbindungen des o-Aminophenols und seiner Derivate sind bis jetzt schwarze Chromierungsfarbstoffe des Monoazotypus nur erhalten worden durch Kombination mit Naphtholabkömmlingen (β -Oxynaphthoesäure, Dioxynaphthaline, 1·8-Dioxynaphthalin- und 1·8-Aminonaphtholsulfosäuren), während mit Naphthylaminsulfosäuren z. B. nach den Patentschriften 116980 und 142153 Farbstoffe entstehen, die beim Chromieren ein Olivegrün ergeben.

Es wurde nun gefunden, daß diazotierte Chlor-, Nitro-, Chlornitro- und Methylnitro-aminophenole sich mit Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäuren zu o-Oxyazofarbstoffen kuppeln lassen, welche durch Nachchromierung ihrer direkten sauren Färbungen auf Wolle sehr widerstandskräftige blauschwarze bis tief schwarze Nuancen liefern. Durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen werden ähnliche, im allgemeinen etwas blautichigere Färbungen erzielt, so daß das Nachchromieren in kupfernen Gefäßen mit keinerlei Nachteilen verbunden ist.

Gegenüber den Orthooxyazofarbstoffen aus

diazotierten negativ substituierten o-Aminophenolsulfosäuren und Äthyl- α -naphthylamin der Patentschrift 163054, welche beim Nachbehandeln mit Kupfersalzen violette bis reinblaue, durch Nachchromieren dagegen erheblich rotstichigere und stumpfere Nuancen ergeben, zeigen die vorliegenden Farbstoffe, so weit sie sich überhaupt mit den blauschwarz färbenden, von Chlor-o-aminophenolen derivierenden Kombinationen vergleichen lassen, insofern einen gewerblich wertvollen Fortschritt, als ihre Chromlacke blumiger und zugleich blautichiger ausfallen, und außerdem auch bezüglich ihrer Echtheit den gekupferten Färbungen überlegen sind.

In der Patentschrift 75571 ist die Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatisch substituierten 1·8-Naphthylaminsulfosäuren beschrieben. Es finden sich dort auch die Kombinationen aus diazotierten Aminophenolen, speziell diejenigen aus p-Diazophenol, welche als einzige Repräsentanten in der Beschreibung angeführt werden, und zwar als bräunliches Gelbrot bei Verwendung von Phenyl-1·8-

Farbstoff aus Äthyl-er-Naphthylamin und	Farbe des trockenen Farbstoffes	Farbe der wässrigen Lösung	Wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure	Wässrige Lösung auf Zusatz von Ammoniak	Lösung in konz. Schwefelsäure	Beim Verdünnen desselben mit Wasser	Färbung auf essigsauer Wolle	Nachgekupfert	Nachchromiert
2-Amido-1-phenol-4-sulfosäure	schokoladenbraun	bordeaux	violette Färbung nach kurzer Zeit violetter Niederschlag	gelbrote Lösung	violett	violetter Niederschlag	rot	dunkelviolett	rotviolett
3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure	rotbraun	bordeaux	blauviolette Färbung, dann Ausscheidung eines violetten Niederschlags	fuchsinrote Lösung	violett	violetter Niederschlag	bordeaux	blau	blauviolett
4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure	bronzefarben	karminrot	rotviolette Lösung und Niederschlag	gelbrote Lösung	violett	rotviolette Lösung und Fällung	violettrot	blau	violett
6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure	braunschwarz	violett	rotbraune Fällung	fuchsinrote Lösung	violett	braunrote Fällung	violett	graublau	blauviolett
4-Chlor-2-amidophenol-6-sulfosäure	schokoladenbraun	bordeaux	violette Fällung	fuchsinrote Lösung	blau	blauer Niederschlag	karminrot	reinblau	rötlichblau
4-Acetamido-2-amidophenol-6-sulfosäure	bronzefarben	bordeaux	violetter Niederschlag	fuchsinrote Lösung	violett	rotviolette Lösung und Fällung	bordeaux	reinblau	stumpfes Blau
2-Amido-1-phenol-4-6-disulfosäure	bronzefarben	blaurot	violette Lösung	gelbrote Lösung	violett	violette Lösung	braunrot	reinblau	stumpfes Blau

naphthylaminsulfosäure und als Gelblichrot bei Verwendung der p-Tolyl-1·8-naphthylaminsulfosäure als Komponente. Abgesehen davon, daß diesen Kombinationen aus p-Aminophenol der Charakter von Beizenfarbstoffen abgeht und in der genannten Patentschrift jegliche Andeutung über die analoge Verwendung des o-Aminophenols fehlt, muß hervorgehoben werden, daß auch die Kombinationen aus o-Diazophenol selbst mit Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäuren beim Nachchromieren nur unscheinbare braunviolette Färbungen liefern. Erst durch Einführung von Chlor-, Nitro-, Chlornitro- und Methylnitrogruppen in das Molekül des o-Aminophenols wird die Nuance der Farbstoffe mit Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäure zu Blauschwarz bzw. Tiefschwarz verschoben und dadurch ein technisch wertvoller Fortschritt erzielt, der nicht vorauszusehen war.

Beispiel:

17 kg o-Nitro-o-amino-p-kresol

(OH : NH₂ : CH₃ : NO₂ = 1 : 2 : 4 : 6)

werden mit 400 l Wasser und 6 kg Soda kochend gelöst, 7 kg Nitrit zu der abgekühlten Lösung eingerührt und durch deren Zulauflassen zu 26 kg mit Eis versetzter Salzsäure von 21° Bé. bei 10° nicht übersteigender Temperatur diazotiert. Die Diazoverbindung wird nunmehr gekuppelt mit der neutralen Lösung von 34 kg phenyl-1·8-naphthylaminsulfosaurem Natron und 14 kg kristallisiertem Natriumacetat in 500 l Wasser und die ziemlich langsam fortschreitende Kombination durch

Rühren während zweier Tage beendet. Der Farbstoff scheidet sich hierbei größtenteils als violetter Niederschlag aus; man setzt schließlich durch Zusatz von 6 kg Soda in das Natronsalz um, wärmt auf etwa 60° an und salzt aus, filtriert und preßt.

Der so erhaltene Farbstoff färbt aus saurem Bade Wolle braunviolett; durch Nachchromieren erhält man ein sehr blumiges Schwarz mit blauer Übersicht von vorzüglicher Licht-, Säure-, Alkali- und Walkechtheit.

Analog verlaufen auch die in nebenstehender Tabelle (S. 627) angeführten anderen Kombinationen; statt in essigsaurer Lösung kann die Kupplung mit den Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäuren auch in schwach alkalischer Lösung z. B. in Gegenwart von Bikarbonat vorgenommen werden; in sodaalkalischer Lösung dagegen werden nicht durchweg gleich günstige Resultate erzielt, da einzelne Diazophenole sich hierbei vor der Farbstoffbildung zersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von 4-Nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-aminophenol, 4·6-Dichlor-2-aminophenol, 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, Pikraminsäure, 6-Nitro-2-amino-4-kresol, 6-Amino-4-nitro-2-kresol mit Aryl-1·8-naphthylaminsulfosäuren vereinigt.

E. P. 22738 vom 6. November 1905. Fr. P. 359222 vom 7. November 1905.

No. 164989. (B. 37747.) KL. 22a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen.

Vom 27. Juli 1904.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

In der Patentschrift 21178 sind unter anderem die Kombinationen von 2-Anthrol mit gewöhnlichen Diazoverbindungen (unsulfierten und sulfierten) beschrieben. Die so erhaltenen Farbstoffe werden als rot bzw. braun geschildert und Friedländer (Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. 1, 538) gibt an, daß sie große Ähnlichkeit mit den entsprechenden β-Naphtholfarbstoffen zeigen, aber mit diesen nicht zu konkurrieren vermocht hätten. Hiermit stimmt die Tatsache überein, daß das erwähnte Patent 21178 bereits nach dreijährigem Bestehen fallen gelassen wurde.

Es hat sich nun gezeigt, daß man durch Kuppelung des Anthrols mit den Sulfosäuren des o-Diazophenols, denjenigen des 1-Diazo-2-naphthols sowie des 2-Diazo-1-naphthols (vergl. die Patente 145906, 148881, 148882, 15293, 156440, 157325, 163053, 160536 und 162009) und den Derivaten dieser Verbindungen Farbstoffe erhält, deren rote, blaure bis violette Nuancen auf Wolle beim Nachchromieren blau bis gelbgrüne Färbungen liefern, welche allen heute bei Chromierazofarbstoffen dieser Art erforderlichen Echtheitseigenschaften in vorzüglicher Weise entsprechen.

Farbstoff	Lösung in Wasser	Mit Säuren	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Lösung in Alkohol	Färbung	
					direkt	nachchromiert
4-Nitro-2-aminophenol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	schmutzig blaurot	violettblauer Niederschlag	schmutzig violett violett	blaurot	braunviolett blautstichigviolett	nachchromiert
4-Nitro-2-aminophenol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
4-Chlor-2-aminophenol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	rein blaurot	reinblauer Niederschlag	reinblau	reinblaurot	granatrot blautstichig- granatrot	violettschwarz blauschwarz
4-Chlor-2-aminophenol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
4·6-Dichlor-2-aminophenol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	blaurot rotviolett	reinblauer Niederschlag	reinblau	reinblaurot	blaurot rotviolett	blauschwarz blauschwarz
4·6-Dichlor-2-aminophenol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	schwarz violett	schwarz- violetter Niederschlag	dunkelblau violett	dunkelviolett	violett dunkelviolett	schwarz mit blauer Übersicht
4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	korinth	violetter Niederschlag	rotviolett violett	braunstichig blaurot	schwarzviolett	schwarz tiefschwarz
6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
Pikraminsäure-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	korinth	blauvioletter Niederschlag	violettrot	blaurot	violettschwarz	tiefschwarz grünlichschwarz
Pikraminsäure p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
6-Nitro-2-amino-4-kresol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	trübblaurot trübrotviolett	dunkelblauer Niederschlag	dunkelblau	blaurot rotviolett	braunviolett blautstichig braunviolett	schwarz mit blauer Übersicht
6-Nitro-2-amino-4-kresol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						
6-Amino-4-nitro-2-kresol-Phenyl-1·8- naphthylaminsulfosäure	blautstichig braunrot	blauer Niederschlag	schwarzviolett violett	blaurot	braunrot braunviolett	schwarz blautstichig- schwarz
6-Amino-4-nitro-2-kresol-p-Tolyl-1·8- naphthylaminsulfosäure						

Daß auf diese Weise mittelst Monoazofarbstoffen grüne Chromiereffekte erzielt werden können, war in keiner Weise vorauszusehen, indem nach der oben zitierten Angabe von Friedländer höchstens violettschwarze bis blauschwarze Nuancen zu erwarten gewesen wären, wie sie die entsprechenden β -Naphtholkombinationen liefern.

Beispiel:

23,4 Teile o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung bei 15 bis 20° unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit über-

schüssiger Soda versetzte Lösung von 19,4 Teilen Anthrol in der nötigen Menge Natronlauge. Nach etwa einstündigem Rühren wird auf 50° angewärmt und der in Form eines grauschwarzen Niederschlags ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Verwendung der anderen genannten Diazoverbindungen.

Die Nuancen, welche mit einigen typischen Farbstoffen dieser Art bei direkter Färbung und in nachchromierter Form erhalten werden können, sind in der nachstehenden Übersicht wiedergegeben:

Kombinationen von Anthrol mit der Diazoverbindung aus:	Direkte Färbung	Nachchromierte Färbung
o-Amidophenol-p-sulfosäure	bordeauxrot	blaugrün
o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure	braunviolett	gelblichgrün
1·2-Amidonaphthol-4-sulfosäure	blauviolett	grün
2·1-Amidonaphthol-5-sulfosäure	rotviolett	grün
4-Chlor-1·2-amidonaphtholsulfosäure	rotviolett	grün.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beim Nachchromieren grüne Nuancen liefernden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Sulfo-

säuren des o-Diazophenols, des 1-Diazo-2-naphthols und 2-Diazo-1-naphthols sowie die Derivate dieser Verbindungen mit 2-Anthrol kombiniert.

No. 166980. (K. 27856.) KL. 22a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes.

Vom 11. August 1904.

Ausgelegt den 28. August 1905. — Erteilt den 20. November 1905.

Wird das aus diazotiertem Nitrobenzidin und einem Molekül Salizylsäure in bekannter Weise dargestellte Zwischenprodukt mit einem Molekül 1-Naphthol-2-sulfosäure kombiniert, so erhält man einen Farbstoff, der auf Wolle in schwefelsaurem Bade rotbraune Färbungen erzeugt, die bei einer Nachbehandlung mit Bichromat in ein sehr echtes Orangebraun übergehen. Mit Rücksicht auf die bekannte Tatsache, daß das Zwischenprodukt aus Nitrobenzidin und Salizylsäure mit Naphtholsulfosäuren (z. B. der 1·4-, 2·6-, 2·8-Naphtholsulfosäure) stets nur rote Farbstoffe ergibt, war es nicht vorherzusehen gewesen, daß durch die Einführung der 1·2-Naphtholsulfosäure eine

Verschiebung der Grundfarbe und Entstehung eines braunen Farbstoffes erfolgen werde.

Beispiel:

Das in üblicher Weise aus 22,9 kg Nitrobenzidin und 13,8 kg Salizylsäure dargestellte Zwischenprodukt wird in Gegenwart von Soda mit der Lösung von 26 kg 1-Naphthol-2-sulfosäure versetzt. Nach etwa 6 bis 8 Stunden ist die Kombination beendet, man wärmt allmählich an und isoliert den Farbstoff in bekannter Weise. Getrocknet und zerkleinert stellt er ein braunes Pulver vor, das sich in Wasser mit

rotbrauner Farbe löst, die durch Natronlauge nicht verändert wird. Salzsäure fällt aus der Lösung die Farbsäure in Form eines feinen, roten Niederschlages; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rotvioletter Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man das Zwischenprodukt aus tetrazotiertem Nitrobenzidin und Salizylsäure mit 1-Naphthol-2-sulfosäure kombiniert.

PATENTANMELDUNG K. 25254. KL. 22 a.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Wolle direkt violett-schwarz färbenden Disazofarbstoffes.

Vom 9. Mai 1903.

Ausgelegt den 12. September 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Wolle direkt violett-schwarz färbenden Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die aus Chlorbenzol durch Sulfiren, Erhitzen mit Alkalien und darauffolgende Reduktion erhaltene Amidover-

bindung durch Nitrierung und Reduktion in eine Diamidverbindung überführt, diese diazotiert und mit 2 Mol. β -Naphthol kombiniert.

Fr. P. 345084 vom 25. Juli 1904. E. P. 16120 vom 20. Juli 1904.

PATENTANMELDUNG B. 28391. KL. 22 a.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer einheitlicher Disazofarbstoffe.

Vom 12. Januar 1901.

Versagt Februar 1906.

Ausgelegt den 13. Februar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer einheitlicher Disazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindung der m-Diamidophenolsulfosäure ($\text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{OH} :$

$\text{SO}_3\text{H} = 1 : 3 : 2 : 5$) auf 2 Mol. β -Naphtholnatrium in Gegenwart überschüssiger Soda längere Zeit bei etwa 10° einwirken läßt oder sie mit 2 Mol. einer andern gebräuchlichen Farbstoffkomponente vereinigt.

No. 168299. (G. 20772.) KL. 22 a.

GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle.

Vom 3. Januar 1905.

Ausgelegt den 26. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Durch die Patentschriften 68303 und 128619 ist bekannt geworden, daß sich gewisse Derivate des o-p-Diamidophenols, nämlich die o-p-Diamidophenol-o-karbonsäure bezw. o-sulfosäure

($\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 :$
 $\text{COOH} = 1 : 2 : 4 : 6$
 SO_3H)

glatt tetrazotieren lassen. Dagegen ist über das Verhalten des o-p-Diamidophenols selber gegenüber salpetriger Säure bisher nichts bekannt geworden. In Anbetracht aber, daß dieses m-Diamidophenol durchaus analoge Konstitution besitzt, wie z. B. m-Toluylendiamin

($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$)
 oder Chlor-m-phenylendiamin



welche Körper sich bekanntlich nicht glatt tetrazotieren lassen, indem die sich intermediär bildende m-Tetrazoverbindung in statu nascendi, selbst bei Gegenwart von freier Mineralsäure, sofort mit noch vorhandenem unveränderten m-Diamin sich kuppelt, wäre zu erwarten gewesen, daß sich o-p-Diamidophenol



gegenüber salpetriger Säure analog den genannten m-Diaminen verhalten würde.

Wie nun gefunden wurde, ist dies jedoch nicht der Fall, vielmehr läßt sich das o-p-Diamidophenol bei Gegenwart eines genügenden Überschusses an Mineralsäure glatt in die Tetrazoverbindung überführen, ohne daß hierbei Bildung von Bismarckbraun ähnlichen Farbstoffen eintritt. Dieses Verhalten des o-p-Diamidophenols konnte aber aus der bereits bekannten Tetrazotierbarkeit der oben genannten o-p-Diamidophenol-o-karbonsäure bzw. -o-sulfosäure keineswegs durch Analogieschluß abgeleitet werden, indem bei diesen Körpern die Tetrazotierfähigkeit durch die in o-Stellung befindliche Carboxyl- bzw. Sulfogruppe bedingt wird, welche einen schützenden Einfluß auf die benachbarte 5-Stellung, woselbst der Eintritt der Diazogruppe bei der Bismarckbraunbildung erfolgt, ausübt, wodurch das Kombinationsvermögen der o-p-Diamidophenol-o-karbonsäure bzw. -o-sulfosäure in saurer Lösung derart herabgesetzt wird, daß die völlige Tetrazotierung eher erfolgt, als Farbstoffbildung eintreten kann. Wie leicht ersichtlich, ist nun beim o-p-Diamidophenol ein solcher sterischer Behinderungsgrund nicht vorhanden. Wenn daher o-p-Diamidophenol sich trotzdem nicht wie das analog konstituierte m-Toluyldiamin oder Chlor-m-phenylendiamin verhält, sondern wie die o-p-Diamidophenol-o-karbonsäure bzw. -o-sulfosäure sich glatt tetrazotieren läßt, so muß dieses Verhalten als durchaus überraschend bezeichnet werden.

Die Tetrazotierung des o-p-Diamidophenols erfolgt am besten bei Temperaturen unter 0° C und bei Anwesenheit eines reichlichen Überschusses an Mineralsäure. Man erhält so eine rötlichgelb gefärbte Tetrazolösung, welche sehr reaktionsfähig ist und sich z. B. mit Naphtholsulfosäure 1 : 4 oder 1 : 5 schon in essigsaurer Lösung zu einem schwer löslichen, bordeauxroten Zwischenprodukt vereinigen läßt, welches hierauf in soda- bzw. ätzalkalischer Lösung mit einem weiteren Molekül einer gleichen oder verschiedenen Azokomponente gekuppelt werden kann. Die Nuancen der so erhaltenen Farbstoffe variieren von bordeaux bis violett und gehen durch Nachbehandlung der gefärbten Faser mit Chromsalzen usw. in

violettschwarz bis grünschwarz über. Die chromierten Färbungen zeichnen sich durch vorzügliche Walk-, Licht und Dekaturechtheit aus.

Die Darstellung der neuen Farbstoffe ist aus folgenden Beispielen ersichtlich.

Beispiel 1.

10 kg Diamidophenolchlorhydrat



werden in wenig Wasser gelöst und mittelst Eis und Kochsalz auf -5° abgekühlt. Nach Zusatz von 25 kg Salzsäure (techn.) läßt man langsam unter gutem Umrühren eine 10prozentige Nitritlösung, enthaltend 7 kg Natriumnitrit, zufließen. Die so erhaltene Tetrazolösung von rötlicher Farbe und gut haltbar, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, kuppelt man in Gegenwart eines Überschusses von Natriumacetat mit 12,3 kg naphtholsulfosaurem Natron 1 : 4. Nach kurzer Zeit ist die Bildung des roten Zwischenproduktes beendet, welches man direkt oder, um eventuell die Salzlauge zu entfernen, nach erfolgter Filtration mit 10 kg β -Naphtholnatrium in Gegenwart von überschüssiger Sodalösung zweckmäßig bei allmählicher Erwärmung der Mischung auf 40° C vereinigt. Schließlich wärmt man auf 70 bis 80° auf, vervollständigt die Abscheidung des teilweise ausgefallenen Farbstoffes durch Zugabe von Kochsalz, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff löst sich in heißem Wasser mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Säuren nach Rot umschlägt, erzeugt auf Wolle in saurem Bade klare Bordeauxtöne, welche beim Nachchromieren ein äußerst wasch- und walkechtes violettstichiges Schwarz liefern.

Einen in den Eigenschaften ganz ähnlichen Farbstoff erhält man beim Ersatz der 1 : 4-Naphtholsulfosäure durch die 1 : 5-Naphtholsulfosäure, 2 : 6-Naphtholsulfosäure Sch ä f f e r, sowie beim Ersatz des β -Naphthols durch Dioxynaphthaline, z. B. 2 : 7-Dioxynaphthalin.

Beispiel 2.

10 kg salzsaures Diamidophenol, wie vorher tetrazotiert, werden mit einer Auflösung von 13 kg 1 : 5-Naphtholsulfosäure in 100 l Wasser vermischt; auf Zusatz von 30 kg Natriumacetat bildet sich das rote, schwer lösliche Zwischenprodukt. Nach Verlauf von 1 Stunde gibt man dasselbe zu einer mittelst Eis auf 5 bis 10° gebrachten Lösung von 10 kg Dioxynaphthalin 1 : 5 in 100 l Wasser und 50 kg Natronlauge (30° Bé.). Die Farbstoffbildung beginnt alsbald und ist nach 12 Stunden beendet. Aufwärmen auf 30 bis 40° beschleunigt dieselbe. Die überschüssige Lauge wird mit Salzsäure

neutralisiert und der Farbstoff wie üblich isoliert. Er erzeugt auf Wolle violette Töne, welche beim Nachchromieren in Schwarz umschlagen.

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften einer Anzahl mittelst Tetrazophenol dargestellten Farbstoffe zusammengestellt.

Kombination von 1 Mol. tetraz. 2:4-Diamidophenol und		Lösung in		Färbung auf Wolle	
I. Komponente	II. Komponente	Wasser	konz. Schwefelsäure	sauer	nachchromiert
1:4-Naphtholsulfosäure	2:7-Dioxynaphthalin	violett-schwarz	blau	braun	tiefschwarz
1:5-Naphtholsulfosäure	desgl.	desgl.	schwarzblau	bordeaux	violett-schwarz
desgl.	m-Amidophenol	rotbraun	bläulich-schwarz	rotbraun	tief braun-schwarz
1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure	β -Naphthol	blau	blau	violett	schwarz
1:5-Naphtholsulfosäure	1:8-Amidonaphthol-4-sulfosäure	blauschwarz	blauschwarz	desgl.	desgl.
1:5-Naphtholsulfosäure	β -Naphthol	violett-schwarz	blau	rotbraun	schwarz
2:6-Naphtholsulfosäure	desgl.	blauschwarz	blauschwarz	bordeaux	violett-schwarz
1:4-Naphtholsulfosäure	desgl.	violett-schwarz	blau	violett	desgl.
1:5-Naphtholsulfosäure	α -Naphthol	violettbraun	blauschwarz	violettbraun	braun-schwarz
β -Oxynaphthoesäure F. P. 216°	2:6-Naphtholsulfosäure	braun-schwarz	violett-schwarz	braun	schwarz-braun
1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure	2:7-Dioxynaphthalin	blau	blau	violett-schwarz	schwarz
m-Toluyldiaminsulfosäure	Resorzin	gelbbraun	rotbraun	orangebraun	braun-schwarz
1:5-Naphtholsulfosäure	1:6-Dioxynaphthalin	violettbraun	violett-schwarz	rotbraun	violettbraun
α -Naphthol	1:2-Naphtholsulfosäure	desgl.	blau	desgl.	gelbbraun
1:4-Naphthylaminsulfosäure	2:7-Dioxynaphthalin	rotbraun	violett	violett	braun-schwarz
desgl.	Resorzin	gelbbraun	rotbraun	rotorange	rotbraun.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindung des Diamidophenols



zuerst mit 1 Molekül einer Azokomponente zu einem sogenannten Zwischenprodukte vereinigt

und dieses hierauf mit einem zweiten Molekül einer gleichen oder verschiedenen Azokomponente kombiniert.

A. P. 823793 vom 3 Januar 1906, Th. Kroeber (Gesellschaft für chem. Industrie) Kombination von Diaminophenol mit 1. Mol β -Naphthol und 1. Mol α -Naphthol-4-sulfosäure. Fr. P. 358844 vom 3. Januar 1905.

No. 156828. (B. 30564.) KL. 22a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe.

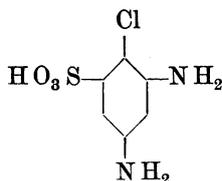
Zusatz zum Patente 150373 vom 17. März 1901.

Vom 12. Dezember 1901.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 24. Oktober 1904.

In der Patentschrift 150373 ist gezeigt worden, daß man aus der Diamidochlorbenzolsulfosäure (N:N:Cl:S=1:3:2:5) durch Tetrazotieren und Kombinieren der Tetrazoverbindung in Gegenwart von Alkalien bzw. salzsäurebindenden Mitteln mit 2 Molekülen ein und desselben oder zweier verschiedener Chromogene nachchromierbare Disazofarbstoffe erhält, welche identisch sind mit denjenigen, die aus der Tetrazoverbindung der o-o-Diamidophenolsulfosäure erhalten werden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Diamidochlorbenzolsulfosäure von der Formel



welche durch Reduktion der im Patent 116339 beschriebenen 1·3-Dinitro-4·5-chlorbenzolsulfosäure erhalten werden kann, ein ganz ähnliches Verhalten zeigt, indem die Tetrazoverbindung dieser Diamidosäure mit Chromogenen bei Gegenwart von Alkalien oder salzsäurebindenden Mitteln kombiniert nicht die entsprechenden chlorhaltigen Disazofarbstoffe liefert, sondern Kombinationen, welche identisch sind mit denjenigen, die aus der Tetrazoverbindung der entsprechenden Diamidophenolsulfosäure entstehen.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

Darstellung der 1·3-Diamido-4·5-chlorbenzolsulfosäure.

15 Teile dinitrochlorbenzolsulfosaures Natron werden allmählich in 100 Teile heißes Wasser, zu dem vorher 30 Teile Eisen und

1 Teil Essigsäure gegeben wurde, eingetragen. Nach erfolgter Reduktion wird mit 1,3 Teilen Soda alkalisch gemacht und aus der vom Eisenschlamm abfiltrierten Lauge nach vorhergehendem Einengen die Diamidochlorbenzolsulfosäure mittelst Salzsäure gefällt. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser löslich, aus welchem sie beim Erkalten in farblosen Nadeln kristallisiert. Sie ist leicht löslich in verdünnten Alkalien sowie in Natriumacetat und wird durch Zusatz von Mineralsäuren wieder daraus abgeschieden. Sie liefert eine gelbe Tetrazoverbindung.

Beispiel 2.

Tetrazotierung der 1·3-Diamido-4·5-chlorbenzolsulfosäure und Kuppelung mit 2 Molekülen β -Naphthol bei Gegenwart von Alkali.

Zu einer Suspension von 11,1 Teilen Diamidochlorbenzolsulfosäure in 120 Teilen Salzsäure von 21° Bé, und 20 Teilen Wasser wird unter Rühren langsam eine konzentrierte wäßrige Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit allmählich zugegeben. Die so erhaltene Tetrazolösung wird auf Eis gegossen, bei 0° mit Soda deutlich alkalisch gemacht und dann sogleich zu einer Lösung von 14,5 Teilen β -Naphthol in 13 Teilen Natronlauge von 40° Bé, und 125 Teilen Wasser gegeben. Nach 10 bis 12 stündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur wird aufgeköcht, der als schwarzes Pulver vollständig abgeschiedene Farbstoff filtriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet.

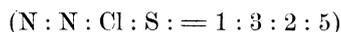
Er löst sich in Wasser mit violettschwarzer Farbe, welche auf Zusatz von Mineralsäuren nach dunkelrot, durch Zugabe von wenig Soda nach blau umschlägt. Die Nuance der direkten Färbung ist rotbraun und geht beim Nachchromieren in schwarz über.

Für die Darstellung der übrigen Kombinationen sind die Angaben des Hauptpatents maßgebend.

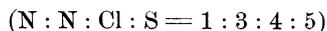
Kombination der mit Soda behandelten Tetrazoverbindung aus o-p-Diamido-chlorbenzolsulfosäure mit	Löslichkeit in Wasser	Auf Zusatz von Soda	Auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure	Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Nuance der direkten Färbung auf Wolle	Nuance der chromierten Färbung auf Wolle	Nuance der gekupferten Färbung auf Wolle
2 Moleküle β -Naphtholsulfosäure Schäffer	violett-blau	violett-blau	rote Lösung	rotviolett	rotbraun	violett-schwarz	schwärzlichviolett
2 Moleküle m-Phenylendiamin	gelbbraun	rotbraun	braune Fällung	rotbraun	gelbbraun	braun	rötlichbraun
1 Molekül β -Naphtholdisulfosäure R und 1 Molekül β -Naphthol	blau	violett	schmutzigrote Lösung	tief violett-blau	violettbraun	violett-schwarz	violett-schwarz
1 Molekül α -Naphtholsulfosäure 1·4 und 1 Molekül β -Naphthol	violett-blau	violett	violettblaue Fällung	tief blauviolett	rötlichviolett	violett-schwarz	trübviolett
1 Molekül α -Naphtholsulfosäure 1·3 und 1 Molekül 1·8·4-Amidonaphtholsulfosäure	dunkelblau	violett-blau	teilweise violettblaue Fällung	tiefblau	bläulichviolett	schwärzlichgrün	schwärzlichblau
1 Molekül β -Naphtholsulfosäure Schäffer und 1 Molekül β -Naphthol	violett	violett	weinrote Lösung	violett-blau	rotbraun	violett-schwarz	schwärzlichviolett
1 Molekül Naphthionsäure und 1 Molekül β -Naphthol	weinrot	weinrot	weinrote Fällung	violett-blau	braunrot	gelbbraun	rotbraun.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren der Patentschrift 150373 zur Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der m-Diamidochlorbenzolsulfosäure



hier die isomere Säure



anwendet.

Ebenso wie die Tetrazoverbindung der m-Diaminochlorbenzolsulfosäuren verhält sich nach D.R.P. 158532 S. 139 die der m-Diaminobenzoldisulfosäure, welche leicht in die Tetrazoverbindung einer Diaminophenolsulfosäure ($NH_2 : NH_2 : OH : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$) übergeführt werden kann. Die daraus erhältlichen nachchromierbaren Disazofarbstoffe (isomer mit obigen) sind in Fr. P. 339004 vom 27. August 1903, A. P. 778610 vom 30. Juli 1904 (Schirmacher, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) beschrieben.

No. 158147. (O. 4304.) KL. 22 a. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure.

Zusatz zum Patente 151332 vom 14. März 1903.

Vom 18. August 1903.

Ausgelegt den 6. Oktober 1904. — Erteilt den 27. Dezember 1904.

Es wurde gefunden, daß in dem Verfahren des Patentes 151332 und dessen Zusatzpatent 155740 die daselbst verwendete 2:5:7-Amidonaphtholsulfosäure durch die 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure ersetzt werden kann. Ist

die Auffindung der Tatsache, daß die 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure zur Bildung primärer Disazofarbstoffe befähigt ist, schon an und für sich neu, so war um so weniger vorauszusagen, ob diese Fähigkeit auch noch gegenüber den

Derivaten des o-Diazophenols vorhanden sein würde.

Tatsächlich verlaufen auch diese Kombinationen in vollkommen glatter Weise. Die so erhaltenen Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften und der Nuance denen aus 2:5:7-Amidonaphtholsulfosäure sehr ähnlich. Besonders bemerkenswert ist, daß, obwohl in dem Farbstoffmolekül eine Sulfogruppe mehr vorhanden ist, die Walkechtheit trotzdem eine ebenso vorzügliche ist wie bei den Farbstoffen aus 2:5:7-Amidonaphtholsulfosäure.

Die 2:5-Amidonaphthol-3:7-disulfosäure kann leicht aus der 2-Naphthylamin-3:5:7-trisulfosäure der Patentschrift 90849 dargestellt werden, indem man 1 Teil des sauren Natriumsalzes derselben mit 2 $\frac{1}{2}$ Teilen Natronlauge 35° Bé. etwa 7 Stunden auf 190° erhitzt. Beim Ansäuern der Schmelze wird das saure Natriumsalz der 2:5-Amidonaphthol-3:7-disulfosäure erhalten. Dieses ist in Wasser leicht löslich; durch Eisenchlorid wird die Lösung gelbbraun, durch Natriumhypochlorit rötlichbraun gefärbt. Die Säure liefert eine leichtlösliche, rötlichorange gefärbte Diazoverbindung, welche sich aussalzen läßt und mit Soda eine rötlichviolette Färbung gibt.

Beispiel:

6,4 Teile o-Chloranilin werden mit 17 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 3,5 Teilen Natriumnitrit diazotiert, hierzu bei 0 bis 5° C eine mit Soda neutralisierte Lösung von 17,05 Teilen 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure (saures Natronsalz) und 14 Teilen Natriumacetat gegeben und bis zur Vollendung der Monoazofarbstoffbildung gerührt. Sodann wird eine konzentrierte Lösung von 46 Teilen Soda und nach Abkühlen mit Eis die aus 11,7 Teilen o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure, 23 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 3,5 Teilen Natriumnitrit erhaltene Diazolösung zugegeben. Nach Vollendung der Kombination wird bis etwa 70° C angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er bildet ein grauschwarzes Pulver und löst sich in Wasser mit rötlichblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bordeauxrot, darauf fällt die Farbsäure allmählich aus.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften einiger der nach vorliegendem Verfahren darstellbaren Farbstoffe zusammengestellt:

Monoazofarbstoff aus 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure kombiniert in saurer Lösung mit der Diazoverbindung aus	Dieser Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung kombiniert mit der Diazoverbindung aus	Der so erhaltene Farbstoff	
		färbt Wolle im sauren Bade	beim Nachbehandeln mit Chrombeizen
Sulfanilsäure	Pikraminsäure	violett	violettschwarz
o-Chloranilin	desgl.	schwarzviolett	schwarz
p-Nitranilin-o-sulfosäure	desgl.	violettschwarz	grünlichschwarz
α -Naphthylamin	desgl.	violett	schwarz
p-Chloranilin	p-Nitro-o-amidophenol	dunkelbordeaux	violettschwarz
p-Nitranilin-o-sulfosäure	desgl.	dunkelbordeaux	schwarz
o-Chloranilin	o-Nitro-o-amidophenol-p-sulfosäure	violettschwarz	violettschwarz
p-Nitranilin	desgl.	violettschwarz	violettschwarz
o-Chloranilin	p-Chlor-o-amidophenol	bordeaux	violettschwarz
p-Chloranilin	desgl.	bordeaux	violettschwarz
p-Nitranilin-o-sulfosäure	desgl.	violettschwarz	schwarz
β -Naphthylamin	desgl.	bordeaux	violettschwarz
p-Toluidin	o-p-Dichlor-o-amidophenol	rötlichbraun	schwarz
p-Toluidin-m-sulfosäure	desgl.	bordeaux	braunschwarz

Monoazofarbstoff aus 2:5:3:7- Amidonaphtholdisulfosäure kombiniert in saurer Lösung mit der Diazverbindung aus	Dieser Monoazofarbstoff in alkalischer Lösung kombiniert mit der Diazverbindung aus	Der so erhaltene Farbstoff	
		färbt Wolle im sauren Bade	beim Nach- behandeln mit Chrombeizen
o-Chloranilin	o-p-Dichlor-o-amidophenol	dunkelbordeaux	violettschwarz
Chlormetanilsäure $\text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 1 2 4	desgl.	dunkelbordeaux	violettschwarz
p-Nitranilin	desgl.	dunkelbordeaux	violettschwarz
p-Nitranilin-o-sulfosäure	desgl.	bräunlichviolett	schwarz
α -Naphthylamin	desgl.	schwarzviolett	schwarz
Naphthionsäure	desgl.	bordeaux	violettschwarz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß man in den Verfahren des Patentes 151332 und des Zusatzpatentes 155740 die daselbst

verwendete 2:5:7-Amidonaphtholsulfosäure durch die 2:5:3:7-Amidonaphtholdisulfosäure ersetzt.

E. P. 1581 vom 21. Januar 1904.

No. 165575. (F. 19808.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffes der Patentschrift 147880.

Vom 12. Februar 1905.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Wie gefunden wurde, läßt sich der aus 1 Molekül o-o-Tetrazophenol-p-sulfosäure und 2 Molekülen β -Naphthol zu gewinnende schwer lösliche Disazofarbstoff der Patentschrift 147880 durch Einwirkung von Bisulfiten in eine leicht lösliche Bisulfitverbindung überführen, die sich in der Form des Mononatriumsalzes als sehr beständig erweist und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei höherer Temperatur trocknen läßt.

Die Darstellung von Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen ist durch die Patentschriften 29067, 30598, 30080, 141497 und durch die Publikation von A. Spiegel (Berichte 18, 1479) bekannt geworden. Im besonderen in der Patentschrift 141497 findet sich die Bisulfitverbindung des Azofarbstoffes aus p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure und β -Naphthol beschrieben. Diese läßt sich nach der Patentschrift als Natriumbisulfitverbindung durch Aus-salzen gewinnen und ist dann beim Trocknen ohne nachweisbare Zersetzung beständig.

Nach den bis dahin vorliegenden Erfahrungen war zu erwarten, daß der Farbstoff der Patentschrift 147880 sich beim Behandeln

mit Bisulfiten ganz analog verhalten würde. Dies ist aber nicht der Fall. Zwar bildet sich die Bisulfitverbindung des gedachten Farbstoffes außerordentlich glatt, wenn man ihn in bekannter Weise mit der Lösung von Natriumbisulfit längere Zeit gelinde erwärmt. Der vorher nahezu unlösliche Farbstoff geht dabei langsam mit tief gelbbrauner Farbe vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung läßt sich indessen die Bisulfitverbindung durch Aus-salzen auch mit Chlorkalium nicht gewinnen. Versucht man aber, die Bisulfitverbindung durch Eindampfen der Lösung direkt zu gewinnen, so zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung total.

Ganz anders verhält sich dagegen überraschenderweise die Bisulfitverbindung, wenn man derselben vor dem Eindampfen eine der angewendeten Bisulfitmenge äquivalente Menge einer Mineralsäure zusetzt, so daß die Reaktion eben sauer ist. Die Lösung wird darauf hellgelbrot und läßt sich ohne irgendwelche Zersetzung zur Trockne bringen.

Beispiel:

2800 Teile einer 35 prozentigen Paste des Farbstoffs aus 1 Molekül o-o-Tetrazophenol-p-sulfo:äure und 2 Molekülen β -Naphthol werden mit 1000 Teilen einer 38prozentigen Natriumbisulfittlösung etwa 5 bis 6 Stunden auf 55 bis 56° unter Rühren erwärmt. Der Farbstoff geht langsam mit tief gelbbrauner Farbe in Lösung. Sobald alles gelöst ist, wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis deutlich saure Reaktion auf Kongopapier auftritt und die gelbrote Farbe des Auslaufes auf Filtrierpapier beim Liegen an der Luft sich nicht mehr in schwarzviolett verwandelt. Als dann wird zur Trockne verdampft.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfittverbindung des Farbstoffs der Patentschrift 147880, darin bestehend, daß man der Auflösung des Farbstoffs in einer Lösung von Natriumbisulfitt so viel Mineralsäure zusetzt, daß die Lösung eben sauer reagiert und hierauf zur Trockne eindampft.

A. P. 795058 vom 19. April 1905, Otto (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). Fr. P. 361322 vom 3. April 1905. E. P. 7002 vom 3. April 1905.

No. 166351. (F. 19446.) Kl. 8m. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verbesserungen von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden.

Vom 1. November 1904.

Ausgelegt den 27. Juli 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es ist bekannt, daß Chromsäure und chromsaure Salze auf alle auf die Wollfaser aufgebrauchten Farbstoffe sauren Charakters eine starke Wirkung ausüben, die sich in verschiedener Weise äußert. In manchen Fällen tritt eine Oxydation des Farbstoffs ein, wobei entweder eine ziemlich weitgehende Zerstörung der Farbstoffe erfolgt oder vom Ausgangsfarbstoff in der Nuance völlig abweichende Chromlacke der Oxydationsprodukte entstehen. Bei der großen Gruppe der Orthooxyazofarbstoffe, den Salicylsäureazofarbstoffen und ihren Homologen, den beizenziehenden Azofarbstoffen, die sich von den 1·8-, 1·2-, 2·3-Dioxy-naphthalinen und deren Sulfosäuren ableiten, ferner bei vielen beizenziehenden Anthrachinonfarbstoffen usw. tritt bei dem Nachchromieren eine Lackbildung ein, an der die im Molekül enthaltenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen Anteil nehmen. Bei einer sehr großen Zahl von Farbstoffen, besonders den meisten Säurefarbstoffen, vielen Azofarbstoffen und gewissen arylierten Säurefarbstoffen der Anthrachinonreihe schließlich ist nur eine einfache Chromoxyd-Salzbildung anzunehmen, an der wohl die Sulfogruppen im Farbstoffmolekül beteiligt sind. In allen diesen Fällen tritt eine wesentliche Steigerung der Echtheitseigenschaften der Färbungen ein, die sich in einer verbesserten Wasser-, Wasch-, Walk- und Blutechtheit bei denjenigen Farbstoffen äußern, bei denen einfache Salzbildung erfolgt. Bei den Farbstoffen aber, bei denen durch das Nachchromieren

Lackbildung oder Oxydation und Lackbildung erfolgt, tritt nicht nur eine bedeutende Vergrößerung der Wasser-, Wasch-, Walk- und Blutechtheit, sondern auch meistens noch eine wesentliche Steigerung der Alkali- und Lichtechtheit ein. Der Grad dieser beim Nachchromieren eintretenden Echtheitssteigerung ist so gut wie ausschließlich von der Konstitution des angewendeten Farbstoffs abhängig und läßt sich nur durch die Menge des angewendeten Chroms in engen Grenzen etwas steigern.

Es wurde nun gefunden, daß bei allen Farbstoffen im Nachchromierverfahren eine weitere, bedeutende Steigerung der Echtheitseigenschaften dadurch erreicht werden kann, daß neben dem Farbstoff und dem Chrom noch gewisse der Lackbildung oder der Oxydation fähige, nicht sulfurierte Stoffe der aromatischen Reihe, wie Tannin, Gallussäure, Anthranilsäure, Hydrochinon, 2·3-, 1·5-Dioxy-naphthalin, α -Naphthol, 2·1-, 1·2-, 1·4-, 1·8-Amido-naphthol usw. auf der Faser niedergeschlagen werden. Die Wirkung dieser Stoffe auf die Echtheitseigenschaften der erzielten Färbungen ist eine ganz außerordentliche und äußert sich bei allen Farbstoffen, die dem Nachchromierverfahren unterworfen werden, durch eine wesentliche Steigerung der Blutechtheit in Walke und Wäsche, sowie durch eine unverhältnismäßig geringere Einbuße an Farbkraft bei starken Einwirkungen von Alkalien und Seifenwasser in Walke, Wäsche und im Pottingprozeß. Die genannten Stoffe können entweder

dem Farbbad beim Auffärben von vornherein zugesetzt werden, oder sie können auch nachträglich, nach der Einwirkung des Chroms, in demselben oder einem zweiten Bade zur Wirkung gebracht werden. Diese zweite Arbeitsweise ist in vielen Fällen vorzuziehen, weil öfters die Nuance der angewendeten Farbstoffe durch nachträgliche Behandlung weniger beeinflußt wird. Es ist bemerkenswert, daß die Mengen von Tannin, Hydrochinon, Anthranilsäure, 2·3-Dioxynaphthalin usw. nicht im Überschuß zur Anwendung gebracht werden dürfen, weil sonst statt einer günstigen gar keine oder eine weniger gute Steigerung der Echtheitseigenschaften hervorgerufen wird. Wird die Menge der genannten Stoffe erhöht, dann muß auch in demselben Maße die Menge des Chroms erhöht werden, sonst tritt die beabsichtigte Steigerung in den Echtheitseigenschaften nicht ein.

Tannin ist schon in Verbindung mit anderen Metallsalzen, aber noch nicht in Verbindung mit Chromat zur Hervorbringung von Färbungen angewendet worden. Von den übrigen zur Erhöhung der Echtheit in Anwendung gebrachten Stoffen ist die Verwendung von α -Naphthol, Dioxynaphthalinen und Amidonaphtholen zur Herstellung von Oxydationsfärbungen auf der Wollfaser mit Chromat durch die Patentschrift 77552 bekannt geworden. Neu ist jedoch die Kombination dieser, helle bräunlichen Drapfarben ergebenden Körper mit satten Farben im Chromentwicklungsverfahren zum Zweck der Hervorbringung höherer Echtheitsgrade. Indem man den Farbstoffen beim Ausfärben oder nach ihrer Fixierung mittelst Chrom diese Substanzen zufügt, wird die Löslichkeit der Farblacke in Wasser und Alkali herabgedrückt, wahrscheinlich dadurch, daß Doppelverbindungen (Doppellacke) entstehen.

Daß diese Substanzen, wie Tannin, Dioxynaphthaline, Amidonaphthole usw., gleichzeitig durch Oxydation oder Lackbildung selbst eine gewisse Farbe auf Wolle liefern, ist eine lästige Zugabe, die nicht das Ziel des Verfahrens bildet. Es handelt sich hier nicht um die handwerksmäßige Kombination von Farbstoffen, wie z. B. Schwarz und Violett für Dunkelblau, die der Färber in Ausübung seines Berufes als selbstverständliche Handlung ausführt, weil der praktische Fachmann niemals das aus jenen Substanzen entstehende gelbliche oder rötliche Drap mit satten Farben, wie Bordeaux, Rot, Blau, Grün, Braun, Schwarz kombinieren würde. Das Drap wird nämlich durch die satten Farben völlig ausgelöscht bzw. es werden die satten Farben durch das Drap in koloristischer Beziehung nicht gefördert. Die günstige Wirkung aller dieser Körper im Nachchromierverfahren konnte aus dem Bekannten nicht vorhergesehen werden.

Die Arbeitsweise sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

Für 100 kg lose Wolle wird das etwa 3000 l fassende Farbbad mit 4 kg Schwefelsäure 66° Bé., 15 kg Glaubersalz und 3 kg Chromotrop F 4 B bestellt; man geht mit der gereinigten und genetzten Wolle bei etwa 40° C ein, treibt zum Kochen, kocht 1 Stunde, setzt hierauf 4 kg Chromkali zu und kocht eine weitere Stunde; hierauf wird dem Farbbad die Lösung von 1 kg Tannin zugegeben und noch $\frac{1}{2}$ Stunde nahe bei Kochhitze hantiert. Das erzielte Dunkelblau weist einen noch höheren Grad von Blutechtheit in Walke, Wäsche und in der Dekatur auf als die gemäß Patent 66838 ohne Tanninzusatz erzielte Farbe.

Beispiel 2.

Für 100 kg Kammzug wird das Farbbad eines Obermaierapparates mit 4 kg Schwefelsäure, 15 kg Glaubersalz, 4 kg Säure-Alizarinschwarz R und 1,5 kg 2·3-Dioxynaphthalin bestellt; man läßt die Flotte zirkulieren, treibt in etwa 20 Minuten zum Kochen, kocht $\frac{3}{4}$ Stunden und entwickelt nach Zutropfenlassen einer Lösung von 4 kg Chromkali durch weiteres $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen. Das erzielte Schwarz widersteht allen Einwirkungen von Wasser, Soda, Seife, der Wäsche, dem Entgerbern, der Walke und der Naßdekatur unverhältnismäßig besser als das ohne Zusatz von 2·3-Dioxynaphthalin unter sonst gleichen Umständen erhaltene Schwarz. Die so erhaltene Färbung kann z. B. $\frac{1}{2}$ Stunde mit 5 g Seife im Liter kochend behandelt werden, ohne daß sie wesentlich an Intensität einbüßt, während eine mit Säure-Alizarinschwarz R unter sonst gleichen Umständen ohne weitere Zusätze hergestellte Färbung bei dieser Behandlung gut die Hälfte an Farbkraft verliert.

Beispiel 3.

Für 25 kg Kammgarn wird das Farbbad mit 1 kg Schwefelsäure 66° Bé., 2,5 kg Glaubersalz, 300 g Patentblau A, 225 g Echtsäureviolett R, 100 g Säureviolett 5 BF und 375 g Gallussäure bestellt; es wird bei etwa 40° C eingegangen, zum Kochen getrieben, 1 Stunde gekocht, dann 1 kg Chromkali zugesetzt und noch weitere $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Das so gefärbte Marineblau widersteht der Walke und Wäsche weit besser als eine unter sonst gleichen Umständen ohne Gallussäure hergestellte Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erhöhung der Echtheit von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden, dadurch gekennzeichnet, daß neben den Farbstoffen und einem Chromsalz gewisse, der Oxydation bzw. der Lackbildung

fähige, nicht sulfurierte Körper, wie Tannin, Gallussäure, Anthranilsäure, Hydrochinon, α -Naphthol, Dioxynaphthaline, Amidonaphthole u. dergl., auf der Wollfaser niedergeschlagen werden.

No. 167561. (F. 13489.) KL. 8 m. FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

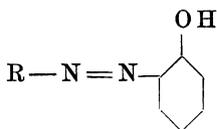
Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Diorthoamidophenolen und Metallsalzen.

Vom 11. November 1900.

Ausgelegt den 25. November 1901. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

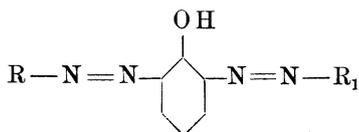
In dem erloschenen Patent 78409 ist ein Verfahren zum Echtfärben von Wolle mit Monoazofarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß man die Farbstoffe, welche sich aus diazotiertem o-Amidophenol und seinen Derivaten ableiten, auf der Faser mit Metallsalzen behandelt oder sie auf mit Metallsalzen gebeizte Wolle auffärbt.

Die auf diese Weise erhaltenen Färbungen besitzen einen hohen Grad von Echtheit gegen Licht, Wäsche und Walke, und diese bemerkenswerte Eigenschaft ist durch eine ihnen eigentümliche Atomgruppierung, eine in Orthostellung zur Phenol-Hydroxylgruppe befindliche Azogruppe:



zu erklären, eine Atomgruppierung, welche in ähnlicher Weise wie die in den Alizarinderivaten vorhandene Orthostellung zweier Phenol-Hydroxylgruppen lackbildend wird.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß Farbstoffe, welche zufolge nochmaliger Einführung der Azogruppe in Orthostellung in obiger Atomgruppierung gemäß Patentschrift 78409 zwei in Orthostellung zur Phenol-Hydroxylgruppe befindliche Azogruppen, also die Atomgruppierung



enthalten, mithin Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen, sich gegen Metalle nicht nur wie die entsprechenden Monoazofarbstoffe der Patentschrift 78409 verhalten, sondern daß sie überraschenderweise noch eine ungemein erhöhte Fähigkeit der Lackbildung zeigen. Behandelt man diese Farbstoffe mit Metallsalzen, z. B. Chromaten, so tritt nicht nur die übliche Steigerung der Echtheit ein, sondern es entstehen Lacke von einer Echtheit, wie sie auf dem Gebiete der Azofarbstoffe bisher unbekannt war.

Es wurden so zum erstenmal Lacke von Azofarbstoffen auf der Faser hergestellt, welche vollkommen wasser- und säurekochecht sind, also den sogenannten Pottingprozeß, sowie das Überfärben im sauren Bade aushalten, ohne auf Weiß auszubluten, während dagegen die Farbstoffe der Patentschrift 78409 beim Behandeln mit kochendem Wasser und noch mehr beim Überfärben im sauren Bade auf Weiß bluten.

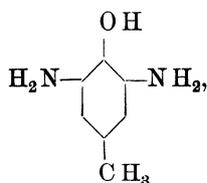
Als besonders wertvoll aus dieser neuen Gruppe von Farbstoffen wurden die Disazofarbstoffe mit Naphtholen und ihren Sulfosäuren erkannt.

Wir erläutern die Arbeitsweise folgendermaßen: Man bestellt das Färbebad mit 10 kg Glaubersalz, 4 kg Schwefelsäure und 4 kg des Disazofarbstoffes, geht mit der genetzten Wolle bei 50° ein, treibt in 1/2 Stunde zum Kochen und kocht eine Stunde. Hierauf gibt man 2 kg Kaliumbichromat zu und vollendet die Lackbildung durch 1/2- bis 1 stündiges Kochen.

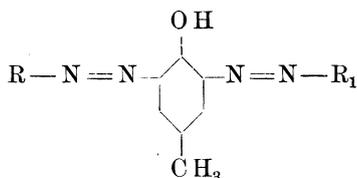
In der nachstehenden Tabelle sind die vorzugsweise wichtigen Beispiele herausgegriffen.

Zusammensetzung	Saure Färbung	Saure Färbung mit Chromkali behandelt	Saure Färbung mit Kupfersulfat behandelt
1 Mol. <i>o-o</i> -Diamidophenol-p-sulfosäure tetrazotiert + { 1 Mol. α -Naphthol 1 Mol. β -Naphthol	braunrot	schwarz	violett
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. 2·7-Dioxynaphthalin	rotbraun	desgl.	dunkelviolet
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. 1·4-Naphtholsulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.
{ 1 Mol. Naphthionsäure 1 Mol. β -Naphthol	dunkelbraun	desgl.	desgl.
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. 1·7-Naphtholsulfosäure	desgl.	desgl.	desgl.
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. 2·6-Naphtholsulfosäure	tiefbraun	blauschwarz	dunkelrotviolett
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. 2·6-Naphthylaminsulfosäure	rotbraun	schwarz	dunkelviolet
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. Amidonaphtholsulfosäure 2·8·6	tiefbraun	desgl.	desgl.
{ 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. Dioxynaphthalinsulfosäure 1·8·4	braunrot	violettschwarz	violett
{ 1 Mol. 2·7-Dioxynaphthalin 1 Mol. β -Naphtholsulfosäure 2·6	tiefbraun	schwarz	dunkelrotviolett
m-m-Diamido-p-kresol tetrazotiert + { 1 Mol. β -Naphthol 1 Mol. β -Naphtholsulfosäure 2·3·6	desgl.	desgl.	dunkelviolet.

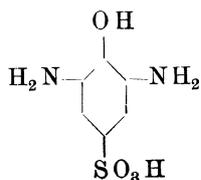
Daß speziell das letzterwähnte m-m-Diamido-p-kresol auch zu den Diorthoamidophenolen gehört, ergibt sich ohne weiteres aus einer Betrachtung seiner Formel:



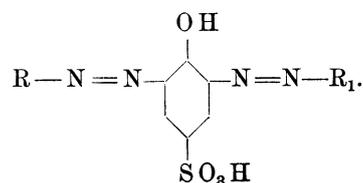
welche bei Diazotierung und Kupplung in die folgende übergeht:



im Vergleich mit der Formel für *o-o*-Diamidophenol-p-sulfosäure:



und des betreffenden Disazofarbstoffes:



Was den Farbstoff aus *o-o*-Diamido-p-phenolsulfosäure (tetrazotiert) und 2 Molekülen β -Naphthol anbetrifft, so ist die Nachchromierung der damit erhaltenen rotbraunen Färbungen unter Umwandlung der Farbe in Violettschwarz schon in dem Patente 147880 enthalten.

In gleicher Weise wie Kaliumbichromat und Kupfersulfat geben andere, zur Lackbildung befähigte Metallsalze mit den Disazofarbstoffen aus Diorthoamidophenolderivaten ausgesprochene Lacke; so liefert z. B. der Farbstoff aus *o-o*-Diamidophenolsulfosäure und 2 Molekülen β -Naphthol durch Nachbehandlung mit Fluorchrom Schwarz, mit Alaun Violettschwarz, mit Eisensulfat Braunschwarz, mit Nickelsulfat Violettschwarz, und in ähnlichen Farbtönen bewegen sich die entsprechenden Metalllacke der anderen, in obiger Tabelle beispielsweise aufgeführten Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung echter Farben auf Wolle, dadurch gekennzeichnet, daß man Disazofarbstoffe aus diazotierten Diorthoamidophenolen auf die Faser auffärbt und dieselben

durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen in echte Lacke überführt, oder sie auf der mit Metallsalzen vorgebeizten Faser auffärbt oder schließlich im Druckwege mit Hilfe von Metallsalzen fixiert.

No. 171024. (A. 10782.) KL. 12q. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxo- und 2-Diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren
(bezw. deren Anhydriden).

[Vom 5. März 1904.]

Ausgelegt den 17. April 1905. — Erteilt den 2. April 1906.

Bisher wurden die Sulfosäuren des 1-Amino-2-oxynaphthalins allgemein als undiazotierbar betrachtet. So sagt z. B. O. N. Witt (Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 3475) von der 1-Amino-2-oxynaphthalin-8-sulfosäure: „Natriumnitrit wirkt auf die angesäuerte Lösung der Säure ein, es entsteht aber keine Diazoverbindung“, ferner von der 1-Amino-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure S. 3476: „Das Verhalten dieser Säure zu Oxydationsmitteln und Natriumnitrit ähnelt dem der zuerst beschriebenen α -Verbindung“ (der genannten 1·2·8-Säure). Nach Böniger (Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 24) wirkt salpetrige Säure auf die 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure wie ein Oxydationsmittel, indem diese in die 1-2-Naphthochinon-4-sulfosäure übergeführt wird.

Von Monosulfosäuren des 2-Amino-1-oxynaphthalins ist eine einzige, die 2-1-4-Sulfosäure von Fr. Reverdin & Ch. de la Harpe (Ber. d. D. chem. Ges. XXVI, S. 1283) diazotiert worden, jedoch mit sehr schlechter Ausbeute, da nach der erhaltenen Farbstoffmenge nur etwa die Hälfte der angewendeten Säure in die mit Resorzin kombinierbare Diazoverbindung übergegangen war. Von der 4-6, 4-7- und 4-8-Disulfosäure des 2-Amino-1-oxynaphthalins wird von den nämlichen Autoren kurz bemerkt, „daß sie sich alle (drei) diazotieren lassen nach der gewöhnlichen Methode, d. h. in wäßriger Lösung, während unter denselben Bedingungen die 2-Amino-1-naphtholmonosulfosäure sich zum großen Teil zersetzt“, doch wird über die Ausbeute an Diazoverbindungen, die nicht isoliert wurden, oder an daraus gewonnenem Farbstoff nichts weiter erwähnt.

Vorliegende Erfindung betrifft nun ein neues Diazotierungsverfahren, welches gestattet, jegliche Sulfosäure, sowohl des 2-Amino-1-naphthols als des 1-Amino-2-naphthols in glatter Weise in ihre entsprechende Diazoverbindung bezw. deren Anhydrid („Diazoxyd“. Bam-

berger, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 680 und 683) überzuführen. Während beim Diazotieren der Mehrzahl obiger Sulfosäuren nach der üblichen Methode, also bei Gegenwart von freien Mineralsäuren, die salpetrige Säure hauptsächlich oxydierend wirkt und unter starkem Aufschäumen und Gelbfärbung der Lösung die Aminonaphtholsulfosäuren größtenteils in Naphthochinonsulfosäuren überführt, hat es sich ergeben, daß ohne Zusatz einer Säure, d. h. beim bloßen Mischen z. B. der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure oder ihres Natronsalzes mit Nitritlösung bereits eine teilweise Diazotierung eintritt, die beim schwachen Erwärmen zunimmt, immerhin jedoch auf diese Weise sehr unvollständig verläuft und noch von starken Oxydationswirkungen des Nitrits begleitet ist.

Nun wurde aber weiter die höchst überraschende Beobachtung gemacht, daß ein verhältnismäßig geringer Zusatz eines neutralen Cuprisalzes zur Nitritlösung nicht nur eine ganz bedeutende Beschleunigung der Diazotierung bewirkt, sondern auch, was von diesen Sauerstoffüberträgern gar nicht zu erwarten war, die Oxydation der Aminonaphtholsulfosäure völlig unterdrückt oder auf ein Minimum reduziert. Wird an Stelle eines Cuprisalzes eine Cuproverbindung, z. B. Kupferchlorür, verwendet, so wird letztere nach Mischung mit dem Nitrit durch einen Teil der salpetrigen Säure unter Stickoxydentwicklung sofort zur Cupriverbindung oxydiert und tritt somit auch in diesem Fall die nämliche katalytische Wirkung ein. In beschränktem Maße zeigen diese auch noch Eisensalze, und zwar Ferrosowie basische Ferrisalze, doch sind beide für gewisse 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren nicht zu gebrauchen, während mit Kupfersalzen bei allen bis jetzt untersuchten Aminonaphtholsulfosäuren die beschriebene Wirkung eintrat.

Beispiel 1.

1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure.

Eine mit einigen Eisstücken gekühlte dünne Paste von 12 kg 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (Böniger, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 23) in 50 l Wasser wird mit der kalten konzentrierten Lösung von 1 kg Kupfervitriol vermischt, worauf man sofort unter Rühren eine konzentrierte Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit in dünnem Strahle zufließen läßt. Entsprechend dem Nitritzufluß findet sofortige Diazotierung statt und erhält man zum Schlusse eine klare orangegelbe Lösung, die man zur Trennung von eventuell undiazotiert gebliebenen Partikelchen der Aminosäure filtriert. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure geht das Filtrat in einen dicken Brei der ausfallenden Diazoverbindung über, die man abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure auswäscht, preßt und trocknet. 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure bildet ein nicht explosives, graugelbliches kristallinisches Pulver, das sich in reinem Wasser ziemlich leicht mit schwach gelber Farbe löst, auf Zusatz von Salzsäure aber größtenteils wieder in Form feiner gelblicher Nadelchen ausfällt. Mit Resorzin in alkalischer Lösung kombiniert sie sich sofort zu einem schwarzvioletten Farbstoff.

Beispiel 2.

1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure.

12 kg 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure (Meldola, Journ. of the chem. Soc. 1881, 1, S. 47) in 100 l Wasser werden, mit einer Lösung von 800 g Kupferchlorid vermischt, unter Eiskühlung durch allmählichen Zusatz von 3,5 kg Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und mit Chlorbariumlösung vermischt, worauf das Bariumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure als schwerer goldgelber, kristallinischer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wird.

Beispiel 3.

1-Diazo-2-naphthol-7-sulfosäure.

12 kg 1-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure (erhalten durch Reduktion der 1-Nitroso-2-naphthol-7-sulfosäure, vergl. Witt, Ber. d. D. chem. Ges., XXI, S. 3477), aufgeschlemmt in 100 l Wasser, werden unter Eiskühlung analog dem vorhergehenden Beispiel durch 800 g Kupferchlorid und 3,5 kg Natriumnitrit in die bräunlichgelbe Diazolösung übergeführt, aus der nach Ansäuern und Filtrieren auf Zusatz von Chlorbarium das Bariumsalz der 1-Diazo-

Friedlaender. VIII.

2-naphthol-7-sulfosäure in Form eines hellbräunlichen kristallinischen Niederschlages ausfällt, den man abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure auswäscht.

Beispiel 4.

1-Diazo-2-naphthol-8-sulfosäure.

Aus 12 kg 1-Amino-2-naphthol-8-sulfosäure (Witt, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 3474) wird nach Beispiel 2 die filtrierte Lösung der Diazoverbindung dargestellt, diese jedoch nicht mit Chlorbariumlösung versetzt, sondern nur angesäuert, worauf die 1-Diazo-2-naphthol-8-sulfosäure in weißen silberglänzenden Kristallnadelchen ausfällt.* Von allen Diazoverbindungen dieser Klasse kombiniert sich diese am schwersten, da z. B. mit alkalischer Resorzinlösung erst beim starken Erwärmen Kupplung eintritt.

Beispiel 5.

1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfosäure.

17 kg des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-2-naphthol-4-6-disulfosäure (Böniger, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 3051), mit 60 l Wasser zur dünnen Paste angerührt, werden nach Beifügung einer Lösung von 600 g Eisenchlorür und etwas Eis mit der Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit langsam vermischt. Die zum Schluß schwärzlichgelbe Lösung schlägt nach Ansäuern in Rotgelb um und verwandelt sich auf Zusatz einer Chlorbariumlösung in einen steifen Brei des in rötlich blaßgelben, glänzenden Kriställchen sich abscheidenden Bariumsalzes der 1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfosäure.

Beispiel 6.

1-Diazo-2-naphthol-4-7-disulfosäure.

17 kg des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-2-naphthol-4-7-disulfosäure (Böniger, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 3053) werden in 300 l Wasser aufgeschlemmt ohne Eiskühlung bei Gegenwart von Kupfervitriol oder Kupferchlorid diazotiert. In kurzer Zeit geht die Aminosäure in Lösung, dann aber scheidet sich plötzlich das saure Natrium Salz der Diazoverbindung als gelber kristallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der die Flüssigkeit wieder in einen Brei verwandelt. Man salzt den in Lösung befindlichen Teil noch aus, filtriert und wäscht mit Kochsalzlösung nach.

Beispiel 7.

1-Diazo-2-naphthol-3-7-disulfosäure.

17 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-2-naphthol-3-7-disulfosäure (erhalten durch Reduktion der 1-Nitroso-2-naphthol-3-7-disulfosäure) in 100 l Wasser werden mit einer Lösung, enthaltend 400 g wasserfreies Eisenchlorid, versetzt, der man aber vorher so lange Soda zusetzte, bis sie Kongopapier nicht mehr bläute. Sodann wird unter Kühlung mit 3,5 kg Natrium diazotiert, die gelbe Lösung mit reiner Salzsäure angesäuert und mit Bariumchloridlösung vermischt. Die voluminöse, bräunlichgelbe, fast amorphe Fällung des Bariumsalzes der 1-Diazo-2-naphthol-3-7-disulfosäure wird abfiltriert und mit angesäuertem Wasser ausgewaschen. Zur Reduktion der 1-Nitroso-2-naphthol-3-7-disulfosäure wird diese in Form ihres sauren Natronsalzes (erhalten durch Ansäuern einer Lösung von 2-naphthol-3-7-disulfosaurem Natron, gemischt mit einem Molekül Natriumnitrit) mit Wasser zur dünnen Paste angeschlemmt, in eine salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen. Das sich sofort ausscheidende saure Natriumsalz der 1-Amino-2-naphthol-3-7-disulfosäure wird abfiltriert und durch Auswaschen mit angesäuertem Wasser vom Zinn befreit. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, rötliches, kristallinisches Pulver, das sich in Alkalien mit grünlicher Farbe löst, welche Lösung an der Luft sich nur sehr langsam oxydiert.

Beispiel 8.

1-Diazo-2-naphthol-3-6-disulfosäure.

17 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-2-naphthol-3-6-disulfosäure (erhalten durch Reduktion der 1-Nitroso-2-naphthol-3-6-disulfosäure; Witt, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 3480) in 100 l Wasser werden unter Zusatz von 1 kg Kupfersulfat in bekannter Weise diazotiert, die resultierende gelbe Lösung angesäuert und mit festem Kochsalz ausgesalzen. Der gelbe, käsige Niederschlag des sauren Natriumsalzes der 1-Diazo-2-naphthol-3-6-disulfosäure wird abfiltriert und mit Kochsalzlösung ausgewaschen.

Beispiel 9.

1-Diazo-2-naphthol-6-8-disulfosäure.

1-Amino-2-naphthol-6-8-disulfosäure (Witt, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 3481), als saures Natriumsalz nach Beispiel 2 diazotiert,

gibt eine gelbe Lösung, aus der sich nach Ansäuern und Zusatz von Chlorbarium das Bariumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-6-8-disulfosäure langsam als hellgelber kristallinischer Niederschlag abscheidet. Dieser wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat können noch kleine Mengen ausgesalzen werden.

Beispiel 10.

1-Diazo-2-naphthol-3-6-8-trisulfosäure.

11 kg Dinatriumsalz der 1-Amino-2-naphthol-3-6-8-trisulfosäure (erhalten durch Reduktion von Benzolazo- β -naphtholtrisulfosäure) werden in 100 l Wasser mit 1 kg Kupfervitriol und 1,8 kg Natriumnitrit diazotiert. Aus der klaren Lösung fängt die 1-Diazo-2-naphthol-3-6-8-trisulfosäure schon nach dem Ansäuern als saures Natriumsalz an, auszukristallisieren, welches schließlich nach Zusatz von Kochsalz die gesamte Flüssigkeit in einen orangegelben Kristallbrei umwandelt, der abfiltriert und mit Salzwasser gewaschen wird. Die Reduktion der Benzolazo- β -naphtholtrisulfosäure erfolgt durch Eingießen der konzentrierten Farbstofflösung in eine salzsaure Zinnchlorürlösung. Das zum größten Teil sich ausscheidende saure Natriumsalz der Aminonaphtholtrisulfosäure wird durch Kochsalz noch völlig abgeschieden, sodann abfiltriert und mit angesäuertem Salzwasser ausgewaschen. Man erhält es als gelblich kristallinisches, schon in kaltem Wasser leicht lösliches Pulver, welches aus dieser Lösung auf Zusatz von Kochsalz wieder ausfällt. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

Beispiel 11.

2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure.

12 kg 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure (Reverdin & de la Harpe, Ber. d. D. chem. Ges. XXI, S. 1401), verteilt in 60 l Wasser, werden unter Zusatz von 2 kg Kupfersulfat mit 3,5 kg Natriumnitrit unter Kühlung diazotiert. Aus der gelbbraunen, schwach angesäuerten Lösung wird durch Kochsalz das Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure in gelben, goldglänzenden Nadelchen ausgefällt.

Beispiel 12.

2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure.

12 kg 2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure (erhalten durch Reduktion der 2-Nitroso-1-naphthol-5-sulfosäure, vergl. Gattermann &

Schulze, Ber. d. D. chem. Ges. XXX, S. 51) werden unter Zusatz von 800 g Kupferchlorid diazotiert und aus der angesäuerten orangefarbenen Lösung durch Bariumchlorid das Bariumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure in grünlichgelben Kriställchen ausgefällt.

Beispiel 13.

2-Diazo-1-naphthol-4-7-disulfosäure.

2-Amino-1-naphthol-4-7-disulfosäure (Reverdin & de la Harpe, Ber. d. D. chem. Ges. XXVI, S. 1282) läßt sich als saures Natriumsalz bei Gegenwart genügender Mengen eines Kupfersalzes schnell diazotieren. Aus der angesäuerten rötlichgelben Lösung fällt durch Kochsalz das saure Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-7-disulfosäure als gelber kristallinischer Niederschlag aus.

Beispiel 14.

2-Diazo-1-naphthol-4-8-disulfosäure.

17 kg saures Natriumsalz der 2-Amino-1-naphthol-4-8-disulfosäure (Reverdin & de la Harpe, Ber. d. D. chem. Ges. XXVI, S. 1283), in 200 l Wasser klar gelöst, werden rasch mit der gemeinschaftlichen Lösung von 3 kg Kupfersulfat und 3,5 kg Natriumnitrit vermischt. Nach Diazotierung wird angesäuert und mit Kochsalz das saure Natriumsalz der 2-Diazo-4-8-disulfosäure als grünlichgelber, glänzend kristallinischer Niederschlag ausgefällt.

Beispiel 15.

2-Diazo-1-naphthol-3-6-disulfosäure.

2-Amino-1-naphthol-3-6-disulfosäure (erhalten durch Reduktion der 2-Nitroso-1-naphthol-3-6-disulfosäure) ist als saures Natriumsalz so empfindlich gegen Natriumnitrit, daß schon beim Mischen mit diesem die Säure sich oxydiert und zugrunde geht. Zum Diazotieren muß man deshalb so viel Kupfersulfat nehmen, daß die Gesamtmenge des Nitrits sich in Cupritnitrit umsetzt.

17 kg saures Natriumsalz der genannten Aminosäure werden in 200 l Wasser aufgeschlemmt rasch mit der gemeinschaftlichen Lösung von 6,5 kg Kupfersulfat und 3,5 kg Natriumnitrit in etwa 50 l Wasser vermischt; nach der Diazotierung wird angesäuert und ausgesalzen. Das saure Natriumsalz der 2-Diazo-

1-naphthol-3-6-disulfosäure fällt in goldgelben feinen Kriställchen aus. Die Darstellung des sauren Natriumsalzes der 2-Amino-1-naphthol-3-6-disulfosäure, ausgehend von der 1-Naphthol-3-6-disulfosäure, ist ganz analog derjenigen der 1-Amino-2-naphthol-3-7-disulfosäure des Beispiels 7. Es stellt ein in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliches weißes Pulver dar, das aus seiner Lösung durch Kochsalz sofort in seidenglänzenden Nadelchen ausgefällt wird. Löst sich mit schwach gelber Farbe in Alkalien, welche Lösungen sich an der Luft dunkelgrün färben.

Beispiel 16.

2-Diazo-1-naphthol-3-8-disulfosäure.

17 kg saures Natriumsalz der 2-Amino-1-naphthol-3-8-disulfosäure (Bernthsen, Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, S. 3093) in 200 l Wasser werden bei Gegenwart von 2 kg Kupfersulfat diazotiert, wobei die Aminosäure mit rein gelber Farbe in Lösung geht. Hierauf wird angesäuert, filtriert und ausgesalzen. Die 2-Diazo-1-naphthol-3-8-disulfosäure fällt als saures Natriumsalz in Form eines tief orangegelben, voluminösen Niederschlages aus. Mit Resorzin in alkalischer Lösung kombiniert sie sich erst beim Erwärmen und scheint diese schwere Kupplungsfähigkeit mit Ausnahme der 2-Diazo-1-naphthol-4-8-disulfosäure all diesen Diazoverbindungen mit zur Diazo- oder Hydroxylgruppe periständigen Sulfogruppen eigen zu sein.

Beispiel 17.

2-Diazo-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure.

11 kg Dinatriumsalz der 2-Amino-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure (erhalten durch Reduktion von Benzolazo-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure) werden in 100 l Wasser aufgeschlemmt und nach Beifügung von 1 kg Kupfersulfat mit 1,8 kg Natriumnitrit diazotiert. Aus der filtrierten und angesäuerten gelben Lösung wird das saure Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure als voluminöser, rötlichgelber, wenig kristallinischer Niederschlag ausgesalzen. Die Reduktion der Benzolazo-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure vermitteltst Zinnchlorür findet in der schon in Beispiel 10 beschriebenen Weise statt. Das saure Natriumsalz der 2-Amino-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure bildet ein weißes, schwach rosa gefärbtes kristallinisches Pulver, das schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, durch Kochsalz daraus leicht wieder aussalzbar ist. Seine orangegelben alkalischen Lösungen färben sich an der Luft langsam dunkelgrün.

Diazoverbindung	Erhalten als	Aussehen in trockener Form	Löslich in Wasser	Farbe der Lösung
1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure	freie Sulfosäure	graugelbliches Pulver	etwas schwer	goldgelb
1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure	Bariumsalz	goldgelbes kristallinisches Pulver	sehr wenig	blaßgelb
1-Diazo-2-naphthol-7-sulfosäure	Bariumsalz	hellbräunliches lockeres Pulver	ziemlich schwer	schwach bräunlich
1-Diazo-2-naphthol-8-sulfosäure	freie Sulfosäure	gelblichweißes kristallinisches Pulver	leicht	blaßgelb
1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfosäure	Bariumsalz	bräunlichgelbes Pulver	schwer	bräunlich
1-Diazo-2-naphthol-4-7-disulfosäure	saures Natriumsalz	hellgelbes Pulver	ziemlich schwer	gelb
1-Diazo-2-naphthol-3-7-disulfosäure	Bariumsalz	grünlichgelbes Pulver	schwer	rötlichgelb
1-Diazo-2-naphthol-3-6-disulfosäure	saures Natriumsalz	rötlichgelbes Pulver	leicht	gelb
1-Diazo-2-naphthol-6-8-disulfosäure	Bariumsalz	gelbes Pulver	schwer	gelb
1-Diazo-2-naphthol-3-6-8-trisulfosäure	saures Natriumsalz	bräunlichgelbes Pulver	leicht	tiefgelb
2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure	Natriumsalz	grünlichgelbes Pulver	leicht	orange gelb
2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure	Bariumsalz	grüngelbes lockeres Pulver	ziemlich leicht	goldgelb
2-Diazo-1-naphthol-4-7-disulfosäure	saures Natriumsalz	gelbes Pulver	leicht	gelb
2-Diazo-1-naphthol-4-8-disulfosäure	saures Natriumsalz	grünlichgelbes Pulver	leicht	gelb
2-Diazo-1-naphthol-3-6-disulfosäure	saures Natriumsalz	gelbes Pulver	leicht	gelb
2-Diazo-1-naphthol-3-8-disulfosäure	saures Natriumsalz	bräunliches Pulver	leicht	gelb
2-Diazo-1-naphthol-3-6-8-trisulfosäure	saures Natriumsalz	bräunlichgelbes Pulver	leicht	gelb

Auf Zusatz von Salzsäure	Kombiniert sich mit Resorzin in sodaalkalischer Lösung	Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Resorzinfarbstoffes
Fällung gelblicher Nadelchen	schon in der Kälte sofort mit schwarzvioletter Farbe	braunschwarzer Niederschlag
keine Änderung	schon kalt sofort mit dunkelvioletter Farbe	rotbrauner Niederschlag
Fällung feiner gelblicher Nadeln	schon kalt mit dunkelvioletter Farbe	blaurote Lösung
Fällung blaßgelber Nadelchen	nur auf Natronzusatz und starkes Erwärmen mit blauvioletter Farbe	blaurote Lösung mit Niederschlag
keine Änderung	schon kalt sehr schnell mit dunkelvioletter Farbe	bräunlichrote Lösung
keine Änderung	langsam in der Kälte, schnell beim schwachen Aufwärmen mit blauvioletter Farbe	braunrote Lösung
keine Änderung	langsam in der Kälte mit blauer Farbe	braunrote Lösung
keine Änderung	schon kalt sofort mit tiefblauer Farbe	bräunlichrote Lösung
keine Änderung	nur auf Natronzusatz und starkes Erwärmen mit schwärzlichvioletter Farbe	erst leuchtend rote Lösung, dann rote Fällung
keine Änderung	erst beim starken Erwärmen mit rotvioletter Farbe	leuchtend rote Lösung
Fällung feiner gelblicher Nadeln	schon in der Kälte sofort mit tiefblauroter Farbe	Fällung eines voluminösen braunen Niederschlages
keine Änderung	schon in der Kälte sofort mit tiefblauroter Farbe	rotbraune Fällung
keine Änderung	sofort mit tiefblauroter Farbe	bräunlichrote Lösung
keine Änderung	sofort mit dunkelvioletter Farbe	erst rote Lösung, dann Fällung eines grün metallglänzenden Niederschlages
keine Änderung	sofort mit blauroter Farbe	bräunlichrote Lösung
keine Änderung	erst beim starken Erwärmen mit violett-schwarzer Farbe	gelbrote Lösung
keine Änderung	erst beim Erwärmen mit schwärzlichblauer Farbe	bräunlichrote Lösung.

Die so gewonnenen sehr lichtempfindlichen Diazoverbindungen sollen zur Darstellung chromierbarer Oxyazofarbstoffe Verwendung finden. Ihre Eigenschaften und der Grad ihrer Kombinationsfähigkeit sind in vorstehender Tabelle angegeben.

(bezw. deren Anhydriden), darin bestehend, daß man auf 1-Amino-2-oxy- bzw. 2-Amino-1-oxynaphthalinsulfosäuren oder deren saure Salze, bei Abwesenheit freier Mineralsäuren, Nitrite in Gegenwart von Kupfer- oder Eisensalzen einwirken läßt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphthalinsulfosäuren

A. P. 793743 vom 30. September 1904, Fr. Sandmeyer (J. R. Geigy). Fr. P. 349989 vom 14. Juni 1904. E. P. 10235 vom 4. Mai 1904.

No. 172446. (A. 11218.) KL. 12q. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphthalin (bezw. deren Anhydriden).

Zusatz zum Patente 171024 vom 5. März 1904.

Vom 9. August 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Im Hauptpatent 171024 wurde gezeigt, daß die bis dahin zum größeren Teil als nicht diazotierbar betrachteten 1·2- und 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren sich bei Abwesenheit von Mineralsäuren durch Einwirkung von Natriumnitrit bei Gegenwart relativ geringer Mengen gewisser Metallsalze, namentlich Kupfersalzen, äußerst leicht in die zugehörigen Diazoverbindungen überführen lassen. Es hat sich nun weiter ergeben, daß nach dem nämlichen Verfahren nicht nur die o-Aminonaphtholsulfosäuren, sondern auch die o-Aminonaphthole selbst in ihre Diazoverbindungen bzw. in deren von E. Bamberger als Diazoxyde bezeichneten Anhydride sich umwandeln lassen (vergl. E. Bamberger; Ber. d. D. chem. Ges. 27, S. 680 und 683). Von dem Naphthalin-1·2-diazoxyd bemerkt zwar Bamberger kurz: „Ich habe denselben Körper auch durch Diazotierung von α -Amido- β -naphthol dargestellt“, gibt aber keine weiteren Vorschriften, so daß er wahrscheinlich nur eine spurenweise Bildung dieses Diazoxydes feststellen konnte. Eine Berechtigung zu dieser Annahme ergibt sich aus der Abhandlung von E. Grandmougin & O. Michel (Ber. d. D. chem. Ges. 25, S. 983), die von dem Amino- β -naphthol bemerken: „salpetrige Säure führt es ebenfalls in β -Naphthochinon über. Läßt man zur salzsauren Lösung des Aminonaphthols unter Kühlung Nitrit zufließen, so findet unter Gasentwicklung (Stickstoff?) Abscheidung des Naphthochinons statt Auch hier konnte keine Spur einer gebildeten Diazoverbindung nachgewiesen werden.“

Diese letztere Angabe wurde als vollständig richtig befunden, zugleich aber festgestellt, daß bei Zusatz eines Kupfersalzes die Reaktion ganz anders verläuft, indem alsdann an Stelle der Naphthochinonbildung Diazotierung des 1-Amino-2-naphthols eintritt. Auch 2-Amino-1-naphthol, das sich ebenfalls bis dahin nicht diazotieren ließ, geht nach der nämlichen Methode glatt in das Naphthalin-2·1-diazoxyd über.

Beispiel 1.

20 kg salzsaures 1-Amino-2-naphthol, gelöst in 1500 l Wasser, läßt man unter Rühren langsam zu einer Lösung von 8 kg Natriumnitrit und 5 kg Kupfervitriol in 500 l Wasser fließen. Die beim Zusammentreffen der beiden Flüssigkeiten auftretende graugelbe Trübung verschwindet fortwährend rasch wieder und man erhält zum Schluß eine klare gelbe Lösung, die von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz das Naphthalin-1·2-diazoxyd zuerst in öligen Tröpfchen aus, die sich aber bald in gelbe Kriställchen verwandeln, welche man abfiltriert, mit Salzwasser auswäscht und im feuchten Zustande zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt, da ein Trocknen des Diazokörpers in größerer Menge wegen Explosionsgefahr ausgeschlossen ist. Statt den Diazokörper in fester Form abzuscheiden, kann man die Lösung auch unmittelbar benutzen, nachdem man sie mit überschüssiger Soda versetzt und vom Kupferkarbonat abfiltriert hat.

Beispiel 2.

20 kg salzsaures 2-Amino-1-naphthol, gelöst in 1500 l Wasser, werden wie im vorstehenden Beispiel mit einer Lösung von 8 kg Natriumnitrit und 5 kg Kupfervitriol in 500 l Wasser unter Rühren vermischt. Beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten tritt fortwährend eine rasch verschwindende, schwärzliche Fällung ein und der entstehende Diazokörper fängt nach kurzer Zeit an, sich in gelblichgrünen Kriställchen auszuschcheiden. Zum Schluß wird unter fortwährendem Rühren das Ganze auf 80° C erwärmt, wobei der Niederschlag wieder in Lösung geht und sodann filtriert. Das Filtrat, rasch abgekühlt, scheidet das Naphthalin-2 · 1-diazoxyd in gelben

Kriställchen aus, die man abfiltriert und mit Salzwasser auswäscht.

Diese Diazoxyde, die Verwendung zur Darstellung von Oxyazofarbstoffen finden sollen, sind ungemein lichtempfindlich und werden schon durch diffuses Licht stark gebräunt.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 171024 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Aminooxy-naphthalinsulfosäuren hier zwecks Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphthalin (bezw. deren Anhydriden) die entsprechenden o-Aminonaphthole mit Nitriten in Gegenwart von Kupfersalzen behandelt.

No. 164655. (A. 10832.) KL. 12q. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazoxy-naphthalinsulfosäure (Nitrodiazoxy-naphthalinsulfosäure).

Vom 25. März 1904.

Ausgelegt den 5. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Diazokörper sind bis jetzt noch nie mit Erfolg ohne Zersetzung der Diazogruppe nitriert worden, da sie sich wegen ihrer großen Unbeständigkeit nicht dazu eignen.

Es wurde nun gefunden, daß der Diazokörper, welcher aus der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure nach dem Verfahren des französischen Patentes 349989 entsteht, sich auf bekannte Weise leicht ohne Zersetzung nitrieren läßt und einen gut kristallisierbaren, beständigen Nitrodiazokörper liefert, aus dem durch Kuppeln mit gewissen Azofarbstoffkomponenten unmittelbar sehr wertvolle, nachchromierbare Farbstoffe erhalten werden können.

Daß die Nitrierung dieses Diazokörpers ausführbar ist, beruht offenbar auf dem Charakter der neuen Diazoverbindungen, die entgegen allem Erwarten und allen Analogien, in isoliertem, trockenem Zustand sehr wenig zersetzlich sind, bei Temperaturen von 80 bis 100° getrocknet werden können und auch in trockenem Zustand nicht explosibel sind. Der Grund für dieses ausnahmsweise Verhalten der Diazokörper dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß sie eine anhydridartige Zusammensetzung besitzen, wie sie Bamberger für die unsulfurierten Diazonaphthole (Diazoxyde) in seiner Abhandlung, Ber. d. D. chem. Ges., Jahrgang XXVII, S. 683, annimmt.

Beispiel:

24 kg gut getrocknete, fein pulverisierte 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure werden unter gutem Rühren in 75 kg konzentrierte Schwefelsäure allmählich eingetragen. Hierauf läßt man ein gut abgekühltes Nitriergemisch, bestehend aus 11 kg Salpetersäure (60 prozentige) und 22 kg Schwefelsäuremonohydrat langsam zufließen, wobei die Temperatur durch auswendiges Kühlen zwischen 0 und 5° gehalten werden soll. Zur Beendigung der Reaktion rührt man das Gemisch dann noch etwa 4 Stunden lang, wobei die Temperatur bis 15° ansteigen darf. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf 100 kg zerkleinertes Eis unter gutem Rühren gegossen, wobei, um eine Erwärmung zu vermeiden, noch von außen gekühlt werden muß. Der Nitrokörper scheidet sich dann in fein kristallinischer Form, schwach gelb gefärbt aus, wird in geeigneter Weise abfiltriert und kann als solcher unmittelbar zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Die Nitrierung kann noch verschiedenartig abgeändert werden, ohne daß das Ergebnis wesentlich beeinflußt wird.

Was die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Nitrodiazokörpers betrifft, so ist er in Wasser löslicher wie das ursprünglich nicht nitrierte Produkt. Er löst sich sehr leicht in

Wasser mit gelber Farbe auf und kann aus einer solchen Lösung auf Zusatz von mäßig verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure in schönen, schwach gelb gefärbten Kristallen erhalten werden. In getrocknetem Zustand ist er auch wenig zersetzlich, verpufft aber, kaum in die Flamme gebracht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxy-naphthalinsulfosäure (Nitrodiazooxyd-

naphthalinsulfosäure), darin bestehend, daß man die gemäß dem Verfahren des französischen Patentes 349989 erhältliche 1-Diazo-2-oxy-naphthalin-4-sulfosäure nitriert.

A. P. 790363 vom 21. Oktober 1904, J. Hagenbach (J. R. Geigy). E. P. 15418 vom 11. Juli 1904.

No. 175593. (K. 28207.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren.

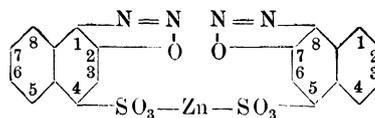
Vom 18. Oktober 1904.

Ausgelegt den 7. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Bekanntlich lassen sich die o-Aminonaphtholsulfosäuren nicht glatt diazotieren. Selbst die Versuche, bei der Diazotierung die Mineralsäuren durch organische Säuren zu ersetzen, geben nur unbefriedigende Resultate. Es wurde nun ein neues Verfahren zur Darstellung der Diazoderivate der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren gefunden. Es besteht im allgemeinen darin, daß man auf Salze dieser Aminonaphtholsulfosäuren Zinknitrit ohne Zusatz irgendwelcher Säuren einwirken läßt. Es ist dabei durchaus nicht erforderlich, daß eine Lösung der Aminonaphtholsulfosäuren verwendet wird, vielmehr kann die Reaktion mit einer Suspension bzw. Paste der Aminonaphtholsulfosäuren ausgeführt werden. Ferner ist es überflüssig, isoliertes Zinknitrit zu benutzen, man gelangt vielmehr zu dem gleichen Ergebnis, wenn man ein wasserlösliches Zinksalz, z. B. Zinkchlorid oder Zinksulfat und die äquivalente Menge Alkalinitrit verwendet.

Im besonderen kann die Anordnung in der Weise getroffen werden, daß man zu der wäßrigen Suspension der Aminonaphtholsulfosäuren die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali zusetzt, hierauf das Zinksalz und zum Schluß das salpetrigsaure Salz hinzufügt. Man kann aber auch in der Weise verfahren, daß man zu der angeteigten Aminonaphtholsulfosäure die Lösung des Zinksalzes hinzufügt, welcher vorher das Alkali hinzugesetzt wurde. Es ist des Ferneren nicht erforderlich, daß man neutrale Salze der Aminonaphtholsulfosäuren verwendet; man erreicht das gleiche Ziel, wenn man zu der Aminonaphtholmonosulfosäure oder zu den sauren Salzen der Aminonaphtholpolysulfosäuren das Zinksalz vorteilhaft in äquivalentem Verhältnisse zusetzt,

aus welchem vorher vorteilhaft mit wenig Ammoniak oder einem fixen Alkali etwas Zinkoxyd ausgefällt worden ist, um sicher zu sein, daß keine Mineralsäure mehr vorhanden ist. In den beiden letzteren Fällen wird zum Schlusse zu dem Reaktionsgemisch die der angewendeten Aminonaphtholmonosulfosäure entsprechende Menge Nitrit hinzugefügt. In allen Fällen bildet sich Zinknitrit, das auch in Abwesenheit von Säuren in Zinkoxyd und salpetrige Säure zerfällt; die Diazotierung schreitet in dem Reaktionsgemisch auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte stellen Zinksalze der Diazooxydsulfosäuren vor. Bei Verwendung der 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure dürfte dem Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung zugeschrieben werden:



Analysen geben mit dieser Formel übereinstimmende Zahlen.

Das Zinksalz ist selbst in heißem Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus in bronze- bis messingglänzenden deutlich ausgebildeten kristallwasserhaltigen Nadeln. Durch Umsetzung mit Soda erhält man das Natriumsalz, welches in Wasser leichter löslich ist und in goldgelben-berben Prismen bzw. Nadeln kristallisiert. Säuren fallen in dem einen wie in dem anderen Falle die schwer lösliche Diazooxydsulfosäure. Zur Kombination mit den üblichen Farbstoffkomponenten ist das unmittelbar erhaltene Reaktionsprodukt verwendbar. Die Anwesen-

heit des Zinks ist der Farbstoffbildung durchaus nicht schädlich, man erhält Zinksalze der Farbstoffe, die entweder unmittelbar oder nach Überführung in die Farbsäuren verwendet werden können.

Beispiel 1.

29 kg Zinkvitriol werden in 150 l Wasser gelöst und mit 12 kg Natronlauge von 40° Bé. versetzt. Man gibt nun 48 kg einer 50 prozentigen 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäurepaste hinzu und rührt bis die Bildung des Zinksalzes beendet ist. Sodann läßt man eine konzentrierte Lösung von 7 kg Nitrit einlaufen und rührt die Masse mehrere Stunden bei 25 bis 30°. Das Zinksalz der Diazooxydsulfosäure ist zum größten Teil abgeschieden.

Beispiel 2.

29 kg Zinkvitriol werden in 150 l Wasser gelöst, mit 3 kg Ammoniak versetzt und zu der Suspension von 48 kg reiner 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure, die mit etwas Wasser angeteigt wurde, hinzugefügt. Nachdem alles vermischt ist, läßt man die konzentrierte Lösung von 14 kg Nitrit einlaufen und erwärmt nach einiger Zeit auf 25 bis 30°. Nach etwa 2 Stunden ist die Reaktion vollständig zu Ende geführt. Soll das Zinksalz der Diazooxydsulfosäure isoliert werden, so ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch mit Essigsäure schwach sauer zu machen und hierauf zu filtrieren. Gegebenenfalls fügt man noch weiter etwas Kochsalz zur Reaktionsmasse.

Beispiel 3.

68,2 kg saures Natronsalz der 1·2-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure werden mit 180 l

Wasser fein verrührt und mit etwas Soda-Lösung zur Entfernung anhaftender Mineralsäure versetzt. Man läßt nun bei etwa 15° eine in der Kälte bereitete Lösung von 13,8 kg Natriumnitrit und 33 kg Zinkvitriol in 200 ccm Wasser einlaufen. Nachdem alles zugelaufen ist, läßt man noch einige Zeit rühren und macht alsdann mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Essigsäure schwach sauer. Im Falle, daß die Diazoverbindung in Form ihrer Zinkverbindung isoliert werden soll, wird nach dem Ansäuern mit Salz gesättigt und hierauf filtriert.

Patent-Anspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren, darin bestehend, daß man auf die neutralen Salze der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren Zinknitrit bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur einwirken läßt.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man an Stelle des fertig gebildeten Zinknitrits wasserlösliche Zinksalze und die zur Umsetzung erforderliche äquivalente Menge von Alkalinitriten verwendet.
3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man auf die freien 1·2-Aminonaphtholmonosulfosäuren oder die sauren Salze der 1·2-Aminonaphtholpolysulfosäuren wasserlösliche Zinksalze neben Alkalinitriten einwirken läßt.

A. P. 807422 vom 15. September 1905, Elbel (Kalle & Co.). Fr. P. 353786 vom 28. April 1905. E. P. 23034 vom 9. November 1905. (Konvention vom 28. November 1904).

No. 178621. (K. 28756.) KL. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren.

Zusatz zum Patente 175593 vom 18. Oktober 1904.

Vom 19. Januar 1905.

Ausgelegt den 19. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Bei weiterer Ausarbeitung des durch Patent 175593 geschützten Verfahrens wurde gefunden, daß bei der Herstellung der Diazoverbindungen der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren nicht nur das Zinknitrit, sondern auch das Nickelnitrit verwendet werden kann; es verhält sich in

seiner Wirkung ebenso wie das Zinknitrit. Die günstige Wirkung äußert sich nicht nur darin, daß man einen sehr glatten Diazotierungsverlauf erzielt, sondern daß auch die erhaltenen Diazooxydsalze unmittelbar zur Darstellung der Farbstoffe verwendet werden können.

Es ist ferner auch nicht erforderlich, von isoliertem Nickelnitrit auszugehen, vielmehr kann man in der Weise arbeiten, daß man auf die Aminonaphtholsulfosäuren Natriumnitrit und eine mindestens äquivalente Menge eines löslichen Nickelsalzes einwirken läßt. Die Diazotierung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und kann durch mäßiges Erwärmen beschleunigt werden. Die Salze der Diazooxyde scheiden sich während der Reaktion zum größten Teil ab.

Beispiel:

49 kg 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure von etwa 98 pCt Gehalt werden mit etwa der gleichen Menge Wasser angerührt und mit einer vorher bereiteten konzentrierten wäßrigen Lösung von 25 kg Nickelsulfat, der 3 kg Ammoniak zugesetzt wurden, vermischt. Zu dieser Mischung läßt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 14 kg Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur zulaufen und erwärmt nach einigem Rühren während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 40°. Die Diazotierung ist alsdann fertig und kann die Reaktionsmasse nach einem freiwilligen Abkühlen auf 25° unmittelbar zur Kombination

verwendet werden. Vorteilhafter ist es jedoch, sie alsdann noch durch langsames Zulauflassen von Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure schwach sauer zu machen.

Wird in dem obigen Beispiel die 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure durch eine 1·2-Aminonaphtholdisulfosäure, wie z. B. 1·2-Aminonaphthol-4·6- oder 3·6-disulfosäure ersetzt, so ist es vorteilhaft, die Menge des Metallsalzes bzw. des Oxydes zu erhöhen. Man verwendet dann vorteilhaft 70 kg Nickelsulfat und etwa 12 kg Ammoniak. Im übrigen bleibt das Verfahren genau das gleiche.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 175593 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren, darin bestehend, daß man hier das Zinknitrit durch Nickelnitrit bzw. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Nickelsalze ersetzt.

Fr. P. 353786 vom 28. April 1905.

No. 178936. (K. 31534.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren.

*Zusatz zum Patente 175593 vom 18. Oktober 1904. *)*

Vom 7. Juli 1905.

Ausgelegt den 2. August 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Durch Patent 175593 und dessen Zusatz 178621 ist ein Verfahren zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren geschützt, welches darin besteht, daß man Zinknitrit bzw. Nickelnitrit auf 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren einwirken läßt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß man die genannten Schwermetallsalze durch Quecksilbernitrit ersetzen kann. Das Verfahren schließt sich eng an das im Hauptpatent und dessen Zusatz beschriebene an. Es ist lediglich erforderlich, in den dort angegebenen Beispielen die Menge des Zinksulfats bzw. Nickelsulfats durch die entsprechenden Mengen

eines löslichen Quecksilbersalzes, z. B. Quecksilberchlorid, zu ersetzen. Das Verfahren und sein Ergebnis bleiben alsdann genau die gleichen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 175593 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 1·2-Diazooxydnaphthalinsulfosäuren, darin bestehend, daß man in dem Verfahren des Hauptpatentes das Zinknitrit durch Quecksilbernitrit bzw. Natriumnitrit und äquivalente Mengen löslicher Quecksilbersalze ersetzt.

*) Früheres Zusatzpatent 178621.

No. 184477. (P. 16940.) KL. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren.

Vom 12. Januar 1904.

Ausgelegt den 26. April 1906. — Erteilt den 25. März 1907.

Nach den Angaben von Witt (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XXI [1888], S. 3475) lassen sich die 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren nach den üblichen Verfahren nicht diazotieren. Nach der Patentschrift 155083 der Kl. 22 a gelingt es, die 1·2-Aminonaphtholmonosulfosäuren unter Verwendung von organischen Säuren und Natriumnitrit in Diazoverbindungen überzuführen. Eine vollständig glatte Diazotierung wird aber bei den Monosulfosäuren auch nach diesem Verfahren nicht erzielt.

Es wurde nun gefunden, daß die Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren ein anderes Verhalten gegenüber salpetriger Säure zeigen. Läßt man auf die genannten Verbindungen in wäßriger Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure Natriumnitrit einwirken, so erreicht man eine einigermaßen befriedigende Diazotierung. Es lassen sich aber aus den so erzielten Diazolösungen die Diazoverbindungen in reiner Form nicht isolieren, obwohl sie sonst recht beständige Körper vorstellen. Es ist eben kaum zu vermeiden, daß neben den Diazoverbindungen nicht auch Oxydationsprodukte der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren in geringer Mengen entstehen. Wie nun weiter festgestellt wurde, muß bei der Diazotierung eine Temperaturerhöhung vermieden und in ziemlich verdünnter Lösung gearbeitet werden. Die erhaltenen Reaktionsmassen können unmittelbar zur Farbstoffdarstellung verwendet werden, man ist nur einerseits durch die geringe Kupplungsenergie der Diazoverbindungen und durch die große Verdünnung der Reaktionsmassen

andererseits in der Auswahl geeigneter Komponenten einigermaßen beschränkt.

Beispiel:

32 Teile (100prozentige) 1·2-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure werden mittelst 10 Teilen Soda in 1500 Teilen kalten Wassers unter Rührung gelöst; hierauf gibt man 150 Teile 10prozentige Schwefelsäure zu, kühlt auf 0° C ab und diazotiert bei 0 bis 5° C mit der nötigen Menge Natriumnitrit, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd gebläut wird. Die entstehende gelblichbraune Lösung enthält die leichtlösliche Diazoverbindung, welche durch Aussalzen zum Teil als braune Masse gefällt werden kann.

An Stelle der 1·2-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure des Beispiels können in ganz gleicher Weise auch andere Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren Verwendung finden, z. B. die 1·2-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure, die 1·2-Aminonaphthol-4·7-disulfosäure, die 1·2-Aminonaphthol-4·6·8-trisulfosäure u. a.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-naphtholdi- und -trisulfosäuren, darin bestehend, daß man 1·2-Aminonaphtholdi- und -trisulfosäuren in verdünnter wäßriger Lösung bei niedriger Temperatur mit salpetrigsauren Salzen in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt.

No. 176618. (K. 28842.) KL. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Überführung der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt.

Vom 29. Januar 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Läßt man auf die o-Aminonaphtholsulfosäuren die Nitrite von Schwermetallen, wie z. B. Zinknitrit, Nickelnitrit oder Quecksilbernitrit einwirken, so entstehen die Diazooxyde der genannten Sulfosäuren. Der Diazotierungsprozeß verläuft äußerst glatt. Es bilden sich

die dem angewendeten Metallnitrit entsprechenden Metallsalze der Diazooxydsulfosäuren. An Stelle der isolierten Metallnitrite kann man auch das Gemisch von Natriumnitrit mit der entsprechenden Menge eines Salzes der genannten Metalle, z. B. Zinksulfat, Chlorzink,

Nickelsulfat usw., anwenden. Geht man von o-Aminonaphtholpolysulfosäuren oder deren sauren Alkalisalzen aus, so ist es vorteilhaft, dafür Sorge zu tragen, daß man einen solchen Überschuß des Metallsalzes anwendet, welcher genügt bzw. gänzlich ausreicht, um die freie Sulfogruppe abzustumpfen. Die Reaktion wird günstig beeinflußt, wenn man diese Menge des Metallsalzes vorher durch ein Alkali in Form des Oxyds bzw. Hydroxyds ausfällt.

Die Salze der Diazoxyde sind äußerst beständige Verbindungen, sie können umkristallisiert und getrocknet werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß das aus 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure erhaltliche Diazoxyd durch Behandlung mit sulfierenden Mitteln sulfiert werden kann. Die so gewonnene Sulfosäure verbindet sich leicht mit den üblichen Chromogenen zu Azofarbstoffen, wobei die Kuppelungsenergie durch Konzentration und Natur des Chromogens innerhalb gewisser Grenzen beeinflußt wird.

Beispiel:

48 kg 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden mit wenig Wasser angerührt und mit einer konzentrierten Lösung von 28 kg Zinkvitriol versetzt. Man läßt nun zu dem Gemisch rasch eine konzentrierte Lösung von 14 kg Nitrit hinzulaufen und führt die Reaktion durch etwa zweistündiges Erwärmen auf 40 bis 50° zu Ende. Nachdem sich die Reaktionsmasse wieder abgekühlt hat, läßt man 50 kg Essigsäure von 25 pCt zulaufen, filtriert ab, wäscht und trocknet.

10 kg der in der beschriebenen oder in anderer Weise erhaltenen Diazoxydsulfosäure werden in 40 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und mit 10 kg rauchender Schwefelsäure von 30 pCt SO₃ versetzt. Man erwärmt nun so lange auf mittlere Temperatur (30 bis 50°), bis eine Probe der Sulfierungsmasse sich in Wasser klar löst. Die Sulfierungsmasse wird hierauf mit Eiswasser verdünnt und die sulfierte Verbindung gegebenenfalls mit Kochsalz abgetrennt. Man erhält auf diese Weise einen hellgelben kristallinen Niederschlag. Die Verbindung löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkalien mit hellgelber Farbe. Mit β-Naphtholnatrium entsteht eine blaue Lösung, die auf Zusatz von Säuren nach rot umschlägt.

In dem Beispiel kann die rauchende Schwefelsäure durch eine konzentrierte oder verdünntere Säure ersetzt werden, wobei nur die Dauer des Sulfierungsprozesses beeinflußt wird. Nur wenn beträchtliche Mengen konzentrierter Sulfierungsmittel angewendet werden und die Temperatur wesentlich höher gesteigert wird, geht auch die Sulfierung weiter und man erhält alsdann eine so weit sulfierte Verbindung, daß sie sich durch Aussalzen nicht mehr abscheiden läßt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Überführung der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt, darin bestehend, daß man auf die genannte Verbindung sulfierende Mittel bei mittlerer Temperatur einwirken läßt.

No. 176620. (K. 30227.) Kl. 12q. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Überführung von o-Diazooxynaphthalinsulfosäuren in höher sulfierte Produkte.

Zusatz zum Patente 176618 vom 29. Januar 1905.

Vom 14. Mai 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Durch Patent 176618 ist ein Verfahren zur Überführung der aus der 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure erhaltlichen Diazoxydsulfosäure in ein höher sulfiertes Produkt geschützt, welches darin besteht, daß man die Diazoxydsulfosäure bei mittlerer Temperatur der Einwirkung sulfierender Mittel unterwirft. Es wurde nun weiter gefunden, daß auch alle anderen von den o-Aminonaphtholsulfosäuren sich ableitenden Diazoxyde das gleiche über-

raschende Verhalten zeigen, daß sie beim Behandeln mit dem genannten Sulfierungsmittel, ohne Zersetzung zu erleiden, in höher sulfierte Verbindungen übergehen.

Beispiel 1.

Sulfierung des aus der 1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure erhaltenen Diazoxyds.

37,5 kg getrocknetes und gepulvertes Diazoxyd werden bei etwa 20° in 1800 kg Schwefel-

säuremonohydrat gelöst. Man versetzt alsdann mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 70 pCt. SO_3 . Es tritt Temperaturerhöhung ein. Man rührt nun etwa 12 bis 18 Stunden und gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eiswasser. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der ursprünglich klaren Lösung ein feiner Kristallbrei ab, der filtriert, mit etwas Salzwasser gewaschen, gepreßt und getrocknet wird. Die in kristallinischer Form erhaltene Diazoverbindung ist in Wasser und in Alkalien leicht löslich; mit β -Naphtholnatrium erhält man eine blaue Lösung, die auf Zusatz von Säuren nach rot umschlägt. Auch in Kochsalzlösung ist die so erhaltene Diazoverbindung ziemlich löslich.

Beispiel 2.

Sulfierung des aus der 2·1-Aminonaphthol-5-sulfosäure erhaltenen Diazooxyds.

35 kg getrockneter und fein gepulverter Diazoverbindung werden in 1700 kg Schwefelsäuremonohydrat eingerührt und alsdann mit 20 kg rauchender Schwefelsäure von 70 pCt

SO_3 versetzt. Ohne Rücksicht auf die eingetretene Temperaturerhöhung rührt man etwa 18 Stunden, gießt alsdann auf Eiswasser und filtriert die nach einiger Zeit ausgeschiedene Diazoverbindung. Sie wird mit wenig Salzwasser gewaschen, gepreßt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein in Wasser leicht lösliches kristallinisches Pulver. Aus der wäßrigen Lösung wird die neue Diazoverbindung durch Kochsalz allmählich ausgefällt; mit β -Naphtholnatrium erhält man eine blaue Lösung, die mit Säuren nach rot umschlägt.

In ähnlicher Weise können die aus anderen o-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltenen Diazooxyde sulfiert werden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 176618 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure hier andere aus o-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltliche Diazooxyde verwendet.

No. 176619. (K. 29263.) Kl. 12g. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1·2- und 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltlichen Diazooxyde.

Vom 26. März 1905.

Ausgelegt den 3. Mai 1906. — Erteilt den 17. September 1906.

Durch Patent 176618 und dessen Zusatzpatent 176620 ist ein Verfahren geschützt, nach welchem die aus den 1·2- bzw. 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltlichen Diazooxydsulfosäuren durch Behandlung mit sulfierenden Mitteln, ohne Zersetzung zu erleiden, in höher sulfierte Diazooxyde übergeführt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Diazooxyde auch sehr leicht nitrieren lassen. Das Verfahren wird vorteilhaft in der Weise ausgeführt, daß man die Lösung oder Suspension der Diazooxydsulfosäure in Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Nitraten versetzt. Die Nitrodiazooxydsulfosäuren werden dabei als kristallinische Verbindungen erhalten. Sie verbinden sich mit den üblichen Azokomponenten (Naphthol, Resorzin, Dioxynaphthalin bzw. deren Sulfosäuren zu Farbstoffen, welche namentlich nachchromiert sehr wertvolle Färbungen geben.

Beispiel 1.

7,5 kg des aus der 1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure erhaltenen Diazooxydes werden in

35 kg Schwefelsäure von 66° Bé. bei etwa 10° eingetragen. Man kühlt nun etwas ab und läßt 5 kg Mischsäure, enthaltend 1,69 kg HNO_3 , einlaufen, rührt einige Zeit und gießt alsdann auf 50 kg Eis. Die Nitroverbindung scheidet sich hierbei, namentlich auf Zusatz von Chlorkalium, fast völlig ab, sie wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein gelbliches kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Soll die Nitroverbindung zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden, so kann der feuchte Preßkuchen nach dem Anrühren mit Wasser unmittelbar benutzt werden.

Beispiel 2.

55 kg getrocknete, fein gepulverte Diazooxydsulfosäure, welche aus der 2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure erhalten worden ist, werden in 230 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst. Man läßt hierauf bei etwa 5° 33 kg Salpeterschwefelsäure, welche 33,18 pCt HNO_3 enthält, zulaufen. Nachdem man die Reaktionsmasse noch etwa 5 Stunden unter Rühren bei

etwa 5 bis 10⁰ gehalten hat, gießt man auf 350 kg Eiswasser und versetzt zur vollständigen Abscheidung der Nitroverbindung noch mit etwas Chlorkalium bezw. Chlornatrium. Der abgeschiedene kristallinische Niederschlag wird filtriert, etwas nachgewaschen, gepreßt und getrocknet. Die so erhaltene Nitroverbindung stellt ein gelbes kristallinisches Pulver vor, aus verdünnten Salzlösungen kann sie leicht umkristallisiert werden. Soll die Nitroverbindung zur Herstellung von Farbstoffen verwendet werden, so können zu diesem Zwecke die feuchten Preßkuchen in Anwendung kommen.

In ähnlicher Weise werden auch die aus den Aminonaphtholdisulfosäuren erhaltenen Diazooxyde nitriert. Die erhältlichen Nitroverbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich, stimmen aber in ihren Eigenschaften mit den Nitroverbindungen der Diazooxydmonosulfo-

säuren überein. Die aus den Nitrodiazoverbindungen hergestellten Monoazofarbstoffe lassen sich durch die Einwirkung gelind wirkender alkalischer Reduktionsmittel in neue Farbstoffe überführen, in welchen die Nitrogruppe durch eine Aminogruppe ersetzt ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der aus 1·2- und 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren erhältlichen Diazooxyde, wobei die gemäß dem Verfahren des Patentes 164665 zur Anwendung gelangende 1-Diazo-2-oxy-naphthalin-4-sulfosäure ausgenommen ist, darin bestehend, daß man die Lösung oder Suspension von o-Diazooxynaphthalinsulfosäuren in Schwefelsäure mit Mischsäure oder Nitraten versetzt.

Nr. 189179. (B. 42824.) Kl. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Salzen der 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren.

Vom 15. April 1906.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 29. Juli 1907.

Im Patent 171024 Kl. 12q, betreffend „Verfahren zur Darstellung von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxynaphthalinsulfosäuren (bezw. deren Anhydriden)“, wird angegeben, daß Sauerstoffüberträger wie Cupri-, oder in beschränkterem Maß Eisensalze geeignet sind, die Einwirkung von Nitrit auf Sulfosäuren des 1·2- und 2·1-Aminonaphthols in der Weise zu beeinflussen, daß unter Vermeidung von Zersetzungsprodukten, welche bei gewöhnlicher Einwirkung von salpetriger Säure auf die genannten Aminoxyverbindungen entstehen, glatt Überführung in die entsprechenden Diazooxydsulfosäuren erfolgt.

In der französischen Patentschrift 353786 wird gezeigt, daß auch Zinksulfat bezw. ein Gemisch desselben mit Zinkhydroxyd in ähnlichem Sinne wirkt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß eine glatte Überführung der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren in ihre Diazoverbindungen in denkbar einfachster Weise erfolgt, wenn man auf die freien Säuren Nitrite bei Gegenwart von Salzen der Alkalien, des Ammoniums oder der alkalischen Erden einwirken läßt. Dieser Reaktionsverlauf war, wie wohl kaum einer näheren Begründung bedarf, in keiner Weise vorzusehen.

Die nach dem erwähnten Verfahren in Gegenwart von Salzen der Schwermetalle her-

gestellten Diazoverbindungen, müssen, sofern sie zur Erzeugung von Azofarbstoffen dienen sollen, vor der Kuppelung in der Regel von den beigemengten Metallsalzen befreit werden, da diese, insbesondere Kupfer- und Eisensalze, störend auf Löslichkeit, Nuance und Farbeigenschaften der Farbstoffe einwirken. Zu diesem Zweck müssen die Diazoverbindungen aus ihren Lösungen entweder mit Salzsäure, oder in den meisten Fällen mit Kochsalz, oder sogar mit Chlorbarium gefällt, alsdann abfiltriert und ausgewaschen werden. Im Gegensatz hierzu werden durch das vorliegende Verfahren Diazolösungen erhalten, welche unmittelbar ohne weitere chemische Behandlung — Abscheidung, Auswaschen usw. — zur Kuppelung mit Azofarbstoffkomponenten verwendbar sind.

Beispiel:

Zu einer Mischung von 24 Teilen 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure mit einer Lösung von 15 Teilen Kochsalz in etwa 200 Teilen Wasser läßt man eine Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit in etwa 20 Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren rasch einfließen. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Diazotierung beendet. Es ist eine klare braun-gelbe Lösung entstanden, aus der sich bei

längerem Röhren geringe Mengen des Natronsalzes der Diazoverbindung in Form von gelben Nadelchen ausscheiden. Durch Versetzen mit Salzsäure, Filtrieren der gefällten Diazooxyd-sulfosäure, Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Trocknen und Wiegen zeigt sich, daß die Diazotierung mit fast theoretischer Ausbeute verläuft.

An Stelle von Kochsalz läßt sich in gleicher Weise z. B. Chlorkalium, Chlorammonium, Magnesiumsulfat usw. verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen der 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man auf die entsprechenden 1-Amino-2-naphtholsulfosäuren Nitrite bei Gegenwart von Salzen der Alkalien, des Ammoniums oder der alkalischen Erden einwirken läßt.

Fr. P. 365919 vom 1. Mai 1906. E. P. 10323 vom 2. Mai 1906.

No. 163053. (B. 34845.) Kl. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen aus 2·4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure.

Zusatz zum Patente 153298 vom 6. Juni 1903.

Vom 21. Juli 1903.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß aus der 2·4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure nach dem im Patent 153298 beschriebenen Verfahren sehr wertvolle Farbstoffe erhalten werden, wenn man anstatt β -Naphthol heteronucleare Dioxynaphthaline benutzt. Unter den letzteren haben sich als besonders wertvolle Komponenten das 2·7-Dioxynaphthalin und 1·5-Dioxynaphthalin erwiesen. Man verfährt zur Herstellung des aus 2·7-Dioxynaphthalin erhaltlichen Farbstoffs in genau der gleichen Weise, wie dies in Beispiel 2 des Patentes 153298 angegeben ist.

Für die Darstellung der 1·5-Dioxynaphthalin-Kombination empfiehlt es sich, in folgender Weise zu verfahren:

Die in üblicher Weise aus 292 Teilen 2·4-Dichlor-1-naphthylaminsulfosäure herge-

stellte Diazoverbindung wird abgesaugt, in möglichst wenig Wasser aufgeschlemmt und alsdann bei 15 bis 20° mit kalz. Soda versetzt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird mit 1150 Teilen Natronlauge 40° Bé. versetzt und bei 15 bis 20° die Lösung von 170 Teilen 1·5-Dioxynaphthalin in 690 Teilen Natronlauge 40° Bé. und 400 Teilen Wasser hinzugefügt. Die Kombination ist nach 1½ Stunde beendet. Der Farbstoff wird durch Eintropfen von Essigsäure, falls notwendig, noch durch Zusatz von Kochsalzlösung ausgefällt und abfiltriert.

Die so erhaltenen Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle näher charakterisiert:

Kombination aus 2·4-Dichlor-1-naphthyl- aminsulfosäure und	Lösungsfarbe in Wasser bei Gegenwart von etwas Soda	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	färbt Wolle	beim Nachchromieren
2·7-Dioxynaphthalin	reinblau	blauviolett	rotbraun	violett-schwarz
1·5-Dioxynaphthalin	grünblau	violett-blauschwarz	bräunlichviolett	grünlich-schwarz.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs für Wolle aus 2·4-Dichlor-1-naphthyl-

aminsulfosäure, darin bestehend, daß man an Stelle von β -Naphthol hier heteronucleare Dioxynaphthaline anwendet.

No. 156440. (B. 35826.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
 IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe.

Vom 28. November 1903.

Ausgelegt den 18. Juli 1904. — Erteilt den 10. Oktober 1904.

Während es nicht gelingt, in der Diazobenzol-o-sulfosäure und deren Homologen sowie in den Sulfoderivaten derselben die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe z. B. durch Behandlung mit mineralsäurebindenden Mitteln gegen Hydroxyl auszutauschen, hat sich gezeigt, daß dieser Austausch mit großer Leichtigkeit bei denjenigen Di- und Polysulfosäuren des α -Naphthylamins erfolgt, welche eine Sulfo-Gruppe in o-Stellung zur α -Amidogruppe enthalten. Der Austausch vollzieht sich schon in der Kälte durch Einwirkung von Acetaten oder Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien sowie von Alkalinitriten, welche ebenfalls zum Ersatz der Sulfo-Gruppe gegen Hydroxyl geeignet sind. Erwärmen beschleunigt die Reaktion.

Die so entstehenden o-Oxydiazoverbindungen zeigen ein geringes Kombinationsvermögen, so daß sie nur mehr mit sehr leicht kombinationsfähigen Azofarbstoffkomponenten in Reaktion zu treten vermögen. Sie liefern mit β -Naphthol Farbstoffe, welche Wolle in bräunlich- bzw. violettrotten, säure- und alkaliempfindlichen Nuancen anfärben und alsdann durch Nachchromieren hervorragend schöne schwärzlichblaue bis blauschwarze Töne liefern, die den höchsten Anforderungen an Wasch-, Walk- und Lichtechtheit genügen.

Beispiel:

42,7 Teile Dinatriumsalz der 1·2·4·6-Naphthylamintrisulfosäure werden in 150 Teilen

Wasser gelöst, mit 12,5 Teile Salzsäure (spez. Gew. 1,16) versetzt und 7 Teile Natriumnitrit, in 15 Teile Wasser gelöst, zugesetzt. Sofort beginnt die Abscheidung der Diazoverbindung und in kurzer Zeit ist die Diazotierung beendet. Man macht hierauf mit 26,5 Teilen kalz. Soda, gelöst in 100 Teilen Wasser, alkalisch und versetzt nach $\frac{3}{4}$ stündigem Rühren mit einer Lösung von 16 Teilen β -Naphthol in 40 Teilen Wasser und 13 Teilen Natronlauge von 40° B \acute{e} .

Nach längerem Rühren bei etwa 50° ist die Farbstoffbildung beendet. Man säuert mit Salzsäure an und fällt mit Kochsalz. Erforderlichenfalls wird durch Umlösen gereinigt.

Das so erhaltene Produkt löst sich in verdünnter Sodalösung außerordentlich leicht mit reinblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot umschlägt.

Es färbt ungebeizte Wolle in bräunlich-roten Tönen an und liefert beim Nachchromieren ein schönes Blauschwarz.

Ganz analog verläuft die Darstellung der β -Naphtholkombinationen bei Verwendung von z. B. 1·2·4- und 1·2·5- α -Naphthylamin-disulfosäure und 1·2·4·7- und 1·2·5·7- α -Naphthylamintrisulfosäure.

β -Naphtholkombination aus der Diazoverbindung der	Lösung in Wasser		Lösung in konzen- trierter Schwefel- säure	Auf Zusatz von Wasser	Nuancen der	
	auf Zusatz von Soda	auf Zusatz von wenig Natronlauge			direkten Färbungen	nach- chromierten Färbungen
α -Naphthylamin-disulfosäure 1·2·4	blau	rotviolett	blau	violette Fällung	dunkel- rotviolett	blau- schwarz
α -Naphthylamin-disulfosäure 1·2·5	blau	rotviolett	blauviolett	braune Fällung	bräunlich- rot	blau- schwarz
α -Naphthylamin-trisulfosäure 1·2·4·6	blau	rotviolett	violettblau	trüb violett- rote Lösung	dunkel- rotviolett	schwarz- blau
α -Naphthylamin-trisulfosäure 1·2·4·7	blau	rotviolett	violettblau	trüb violett- rote Lösung	dunkel- rotviolett	schwarz- blau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man Sulfoderivate der 1·2-Naphthylaminsulfosäure nach erfolgter Diazotierung mit mineral-säurebindenden Mitteln, wie Acetaten oder Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien, oder

auch mit Alkalinitriten behandelt und die so erhaltenen o-Oxydiazoverbindungen mit β -Naphthol kombiniert.

Fr. P. 338819 vom 17. Dezember 1903. E. P. 27372 vom 14. Dezember 1903. (Konvention vom 27. November 1903.)

No. 157325. (B. 36422.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 156440 vom 28. November 1903.

Vom 13. Dezember 1903.

Ausgelegt den 1. August 1904. — Erteilt den 7. November 1904.

Im Patent 156440 ist gezeigt worden, daß bei den Diazoverbindungen derjenigen Di- und Polysulfosäuren des α -Naphthylamins, welche eine Sulfogruppe in Orthostellung zum Amidorest enthalten, diese Gruppe durch Einwirkung von Acetaten oder Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien, sowie von Alkalinitriten durch Hydroxyl ersetzt werden kann.

Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Austausch auch beim Stehen der verdünnten, schwach sauren oder neutralen Lösung vor sich geht.

Die Farbstoffbildung geschieht genau in

der gleichen Weise, wie dies im Patent 156440 angegeben worden ist.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren des Patentes 156440 zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Sulfoderivate der 1·2-Naphthylaminsulfosäure nach erfolgter Diazotierung in mineral-saurer oder neutraler Lösung sich selbst überläßt und alsdann die so erhaltenen o-Oxydiazoverbindungen mit Betanaphthol kombiniert.

No. 160536. (B. 36103.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Vom 8. Januar 1904.

Ausgelegt den 19. Januar 1905. — Erteilt den 3. April 1905.

In der Patentschrift 145906 und in deren beiden Zusätzen 148881 und 148882, ferner im Patente 156440 ist gezeigt worden, daß die Diazoverbindungen derjenigen di- oder polysulfierten Derivate des β - bzw. des α -Naphthylamins, die eine Sulfogruppe in der α_1 - bzw. β_1 -Stelle enthalten, befähigt sind, diese beim Behandeln mit mineral-säurebindenden Mitteln (Karbonaten, Bikarbonaten der Alkalien oder Erdalkalien, sowie deren Acetaten usw.) gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen.

In der Patentschrift 148882 ist bereits hervorgehoben worden, daß sich bei den Derivaten des β -Naphthylamins das bei obiger Reaktion abgespaltene Sulfit an den Diazorest

unter Bildung einer Diazosulfonsäure bindet, welche gegenüber den entsprechenden o-Oxydiazoverbindungen durch leichtere Löslichkeit, intensivere, mehr nach Rot verschobene gelbe Farbe und eine wesentlich herabgeminderte Kuppelungsfähigkeit charakterisiert ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß auch bei den Derivaten des α -Naphthylamins ein ähnlicher Reaktionsverlauf stattfindet.

Das bei der Kuppelung dieser Diazosulfonsäuren mit Phenolen u. dergl. sich wieder abspaltende Sulfit wirkt nun aber in den meisten Fällen weiterhin zerstörend auf den bereits gebildeten Farbstoff ein. Es ist daher in keinem der vorstehenden Fälle gelungen, eine

technisch befriedigende Ausbeute an dem gewünschten Farbstoff zu erhalten.

Eine geringe Verbesserung wird erreicht, wenn man den Austausch der orthoständigen Sulfo-Gruppe mittelst Alkali- oder Erdalkalininitrit oder bei Gegenwart derselben mittelst anderer Mineralsäurebindenden Mittel vornimmt. Die Bildung von Diazosulfonsäuren läßt sich hierdurch größtenteils vermeiden; jedoch ist zu diesem Zweck die Einhaltung einer so hohen Temperatur (60 bis 70°) erforderlich, daß dabei die vorhandene Diazoverbindung, namentlich der noch nicht in die o-Oxyverbindung übergeführte Teil, leicht Zersetzung erleidet. Demgemäß erreicht auch nach diesem Austauschverfahren die erhaltene Ausbeute an Farbstoff bei weitem nicht die theoretisch mögliche.

Es hat sich nun gezeigt, daß man die Bildung dieser für die Farbstoffdarstellung störend wirkenden Diazosulfonsäuren vermeiden kann, wenn man den Austausch der Sulfo-Gruppe in den Diazoverbindungen in alkalischer, z. B. sodaalkalischer, Lösung bei Gegenwart von Chlor oder Hypochloriten vornimmt. Einen gleichen Erfolg erzielt man, wenn man in die Lösung der bereits gebildeten Diazosulfonsäuren Chlor einleitet oder Hypochloritlösungen zusetzt. Auf diese Weise wird gegenüber den bisherigen Arbeitsweisen ein ganz hervorragender Fortschritt erzielt, indem die Ausbeute an Farbstoff alsdann fast die durch die Theorie vorhergesehene ist.

Beispiel 1.

32,5 Teile des sauren Natriumsalzes der β -Naphthylamin-1·5-disulfosäure werden mit 300 Teilen Wasser und 10 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. mit Hilfe von 7 Teilen Natriumnitrit in 100 Teilen Wasser diazotiert; dabei scheidet sich die Diazoverbindung in grünlichgelben Flocken ab. Die überschüssige freie Mineralsäure wird durch Zugabe von Soda neutralisiert, und man läßt nun bei einer Temperatur von ungefähr 25 bis 30° ein Gemisch aus 50 Teilen kalz. Soda in 200 Teilen Wasser und 62 Teilen Natriumhypochloritlösung von etwa 10 pCt Gehalt an aktivem Chlor langsam zur Diazoverbindung eintropfen. Es tritt dabei vollständige Lösung und Temperaturerhöhung bis auf etwa 35° ein. Der Austausch ist beendet, sobald mit einer verdünnten Lösung von β -Naphtholnatrium kein roter Farbstoff (der ursprünglichen Diazoverbindung) mehr nachgewiesen werden kann.

In diese rein gelbe Lösung der Oxydiazoverbindung, die gegen Jodkaliumstärkepapier keine Jodstärkereaktion zeigen darf, gießt

man eine Lösung von 16 Teilen β -Naphthol, 13 Teilen Natronlauge von 40° Bé. und etwa 30 Teilen Wasser. Man kombiniert bei 40° unter Hinzufügen weiterer 26 Teile Natronlauge von 40° Bé. und 100 Teile Salz fünf Stunden.

Der in dieser Konzentration fast vollständig abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, gepreßt und zweckmäßig als Teig verwendet; er ist identisch mit dem im Beispiel des Patents 145906 beschriebenen Produkt.

Beispiel 2.

30,3 Teile α -Naphthylamin-2·4-disulfosäure werden mit 300 Teilen Wasser und 10 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé. mit Hilfe von 7 Teilen Nitrit in 100 Teilen Wasser diazotiert. Man versetzt alsdann unter Kühlung, so daß die Temperatur von 10 bis 15° nicht überschritten wird, mit 35 Teilen Soda kalz.

In die rötlichgelb gefärbte Reaktionsmischung wird ein Strom von zweckmäßig mit Luft verdünntem Chlor eingeleitet, bis gerade Jodreaktion mit Jodkaliumstärkepapier erfolgt. In die so erhaltene rein gelb gefärbte Oxydiazoverbindung gießt man eine Lösung von 16 bis 18 Teilen β -Naphthol in 13 Teilen Natronlauge und 30 Teilen Wasser. Man kombiniert unter Zugabe von 50 Teilen Kochsalz bei einer Temperatur von 50 bis 55° etwa 3 Stunden. Der schon zum größten Teil abgeschiedene Farbstoff wird mit Kochsalz vollständig ausgesalzen, abgesaugt, gepreßt usw.

Patent-Anspruch:

Verbesserung in den Verfahren der Patente 145906, 148881, 148882 und 156440, betreffend Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man auf die Diazoverbindungen der dort benutzten Naphthylaminsulfosäuren die Mineralsäurebindenden Mittel nicht allein, sondern bei Gegenwart von Chlor oder im Gemisch mit Hypochloriten einwirken läßt, oder daß man auf die in den Verfahren der oben genannten Patente entstehenden o-Oxydiazoverbindungen nachträglich Chlor bzw. Hypochlorite einwirken läßt und dann erst die Kombination mit β -Naphthol, Resorzin, 2·7-Dioxy-naphthalin und 1·8·4-Amidonaphtholsulfosäure vornimmt.

A. P. 770177 vom 29. März 1904, Reindel und Günther (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 4997 vom 29. Februar 1904. Fr. P. 338819 Zusatz vom 17. Dezember 1903. Vergl. auch D. R. P. 158532 S. 139.

No. 162009. (B. 36767.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 160536 vom 8. Januar 1904.

Vom 27. März 1904.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Im Patent 160536 ist gezeigt worden, daß man bei Verwendung der Diazoverbindungen von Mono- und Polysulfo- oder Chlorderivaten der 1-Naphthylamin-2-sulfosäure und denjenigen der 2-Naphthylamin-1-sulfosäure einen glatten Austausch der Sulfogruppe gegen Hydroxyl bewirken kann, wenn man in der dort beschriebenen Weise bei Gegenwart von Chlor oder Hypochloriten arbeitet bezw. die aus den Diazoverbindungen mit Mineralsäurebindenden Mitteln entstehenden Diazosulfonsäuren nachträglich durch Behandeln mit den genannten Mitteln in die gewünschten Diazoxyde überführt.

Es hat sich nun gezeigt, daß auch eine Reihe anderer Oxydationsmittel an Stelle von Chlor oder von Hypochloriten für diesen Zweck vorzüglich geeignet sind. Insbesondere haben sich das Wasserstoffsperoxyd sowie die Superoxyde der Alkalien und Erdalkalien, ferner die Persulfate der Alkalien und des Ammoniums u. dergl. als geeignet erwiesen.

Die Anwendungsweise ist ganz ähnlich derjenigen, wie sie im Hauptpatent für die dort benutzten Substanzen angegeben ist, wobei es vorteilhaft erscheint, die als Ausgangsmaterial dienenden Diazoverbindungen schon vor Behandlung mit Mineralsäurebindenden Mitteln mit dem Wasserstoffsperoxyd u. dergl. zu versetzen.

Wir erläutern das Verfahren durch folgendes

Beispiel:

303 Teile 2-Naphthylamin-1·5-disulfosäure werden in der üblichen Weise diazotiert, mit einer 37,4 Teile H₂O₂ enthaltenden Wasserstoffsperoxydlösung versetzt, dann wird dem Gemisch unter Rühren allmählich Soda bis zur stark alkalischen Reaktion zugefügt. Durch Erwärmen auf 40° entsteht die gelbe Diazoxydlösung, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie mit verdünnter R-Salzlösung nicht mehr kuppelt, dagegen mit sodaalkalischer Resorzinlösung einen rotvioletten, mit konzentrierter Betanaphtholnatriumlösung beim Erwärmen einen blauen Farbstoff liefert.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren des Patentes 160536, betreffend ein Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle von Chlor bezw. Hypochloriten hier Wasserstoffsperoxyd, Superoxyde der Alkalien und Erdalkalien sowie Persulfate zur Anwendung bringt.

Fr. P. 338819 Zusatz vom 27. April 1904. E. P. 21638 vom 21. Oktober 1904.

No. 182852. (A. 11147.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.

Vom 14. Juli 1904.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 11. Februar 1907.

In der Patentschrift 171024, Kl. 12 q, ist ein einfaches Verfahren zur Darstellung der im festen Zustande noch unbekanntten Sulfosäuren des 1-2- und 2-1-Diazonaphthols bezw. des Naphthalin-1-2- und 2-1-diazoxydes beschrieben.

Es hat sich nun ergeben, daß die nach diesem Verfahren erhältlichen Sulfosäuren des 2-Diazo-1-naphthols mit den meisten Chromo-

genen sich kombinieren lassen, und daß man hierdurch zu einer Reihe chromierbarer und kupferungsfähiger Oxyazofarbstoffe gelangt, von denen sich einige namentlich durch die Leuchtbarkeit und prachtvoll blaue Nuance ihrer gekupferten Färbungen auszeichnen.

In den Patentschriften 145906 und 148881 wird die Darstellung einer 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure und deren Kombination mit

Diazoverbindung aus	Gekuppelt mit	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Farbe seiner Lösung in Wasser	Farbe seiner Lösung auf Zusatz von Salzsäure
2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure	m-Aminophenol	grün-schwarzes glänzendes Pulver	dunkelbraunrot	rötlich-schwarzer Niederschlag
desgl.	m-Phenylendi- amin	grün-schwarzes Pulver	dunkelbraun	rotbrauner Niederschlag
desgl.	β -Naphthol	dunkelviolettes Pulver	tiefblau	braunroter Niederschlag
desgl.	β -Oxynaphthoe- säure (F. P. 216° C.)	bräunlich- schwarzes Pulver	tiefblau	violetter Niederschlag
desgl.	1-5-Dioxy- naphthalin	schwarzes Pulver	rötlich-schwarz	schwarzer Niederschlag
desgl.	2-7-Dioxy- naphthalin	violett-schwarzes Pulver	violett-schwarz	rötlich-schwarzer Niederschlag
desgl.	1-Amino-8-naph- thol-3-6-disulfo- säure	grün-schwarzes Pulver	violett	blaurot
desgl.	1-Amino-8-naph- thol-4-sulfosäure	rötlich-schwarzes Pulver	blau	brauner Niederschlag
desgl.	1-3-Naphthylendi- aminsulfosäure	grün-schwarzes Pulver	braunrot	violett-schwarzer Niederschlag
2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure	Resorzin	bräunlich- schwarzes Pulver	braun	dunkelbrauner Niederschlag
desgl.	m-Aminophenol	grün-schwarzes Pulver	dunkelbraun	schwarzbrauner Niederschlag
desgl.	m-Aminokresol	dunkelbraunes Pulver	dunkelbraun	rotbrauner Niederschlag
desgl.	m-Phenylendi- amin	dunkelgrün glänzendes Pulver	dunkelgelbbraun	rotbrauner Niederschlag
desgl.	β -Naphthol	blaugraues Pulver	tiefblau	schwarzbrauner Niederschlag
desgl.	1-Naphthol-5- sulfosäure	ziegelrotes Pulver	violett-schwarz	bräunlichrot
desgl.	2-Naphthol-6- sulfosäure	violett-schwarzes Pulver	tiefblau	ziegelrot
desgl.	β -Oxynaphthoe- säure	dunkelblau- violettes Pulver	dunkelviolett	brauner Niederschlag
desgl.	1-5-Dioxy- naphthalin	schwarzes Pulver	violett-schwarz	schwarzer Niederschlag
desgl.	1-Amino-8-naph- thol-3-6-disulfo- säure	braun-schwarzes Pulver	violett	blaurot
desgl.	1-Amino-8-naph- thol-4-sulfosäure	grau-schwarzes Pulver	rotviolett	schwärzlichroter Niederschlag

Farbe seiner Lösung auf Zusatz von Ammoniak	Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Nuance der Färbung auf Wolle		
		aus essigsaurem Bade	nachchromiert	nachgekupfert
violett	schwärzlichviolett	dunkelbraun	schwarz mit Violettstich	dunkelviolettblau
leuchtend gelbrot	bräunlichrot	gelblichrotbraun	oliveschwarz	dunkelviolettblau
tiefblau	blauviolett	dunkelviolettblau	blauschwarz	dunkelviolett
violettblau	violettblau	dunkelblauviolett	blau	violett
dunkelblau	grünlichschwarz	violettschwarz	blauschwarz	violettschwarz
blauviolett	blauviolett	dunkelviolettblau	schwärzlichviolett	dunkelbräunlichviolett
reinblau	schwärzlichblau	dunkelviolettblau	grün	dunkelblau
schwärzlich violettblau	blauschwarz	blau	graugrün	graublau
leuchtend scharlachrot	braunrot	ziegelrot	grünlichbraungelb	olive
dunkelblauviolett	dunkelkirschrot	rotbraun	violettschwarz	braunrot
dunkelviolett	violettschwarz	braun	schwarz mit Violettstich	dunkelbraunviolett
dunkelblauviolett	dunkelkirschrot	braun	schwarz mit Violettstich	dunkelbraunviolett
leuchtend gelbrot	schwärzlichrot	rotbraun	bräunlichschwarz	braunviolett
tiefblau	blauviolett	violettbraun	blauschwarz	violett
violettblau	grünlichblauschwarz	dunkelbraunviolett	dunkelblau	violett
tiefblau	violett	braunviolett	dunkelblau	violett
reinblau	violettblau	dunkelblauviolett	blau	violett
schwärzlichblau	grünlichschwarz	dunkelviolett	blaugrau	violett
grünblau	schwärzlichgrünblau	dunkelviolettblau	grün	tiefdunkelblau
blau	schwärzlichgrünblau	violettblau	graugrün	graublau

β -Naphthol, 2·7-Dioxy-naphthalin und 1·8-Aminonaphtholsulfosäure beschrieben. Es ist zwar dort als besonders charakteristisch für die Erkennung der Umwandlung der Diazoverbindung der 1-Chlor-2-naphthylamin-5-sulfosäure in die Diazonaphtholsulfosäure folgendes ausgeführt:

„und nach einiger Zeit — bei gewöhnlicher Temperatur sind einige Stunden hierzu erforderlich, bei 50 bis 60° C dagegen nur $\frac{1}{2}$ Stunde — liefert diese Lösung in der Kälte mit β -Naphthol oder Resorzin keinen Farbstoff mehr, sondern es tritt erst beim Erwärmen allmählich Kupplung ein.“

Eine Nachprüfung zeigt jedoch, daß diese Angabe nicht ganz den Tatsachen entspricht, sondern daß ebenso wie bei der nach dem Verfahren der Patentschrift 171024 erhaltenen 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure mit Resorzin usw. schon in der Kälte Kombination eintritt. Ein Unterschied der einerseits nach dem Verfahren der Patentschriften 145906 bzw. 148881 in Lösung, andererseits nach dem Verfahren der Patentschrift 171024 in fester Form gewonnenen Diazoverbindungen macht sich nur dann bemerkbar, wenn es sich um schwer kombinierende Komponenten, also nicht um Resorzin, β -Naphthol, 2·7-Dioxy-naphthalin und 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure handelt, in welchen Fällen die festen Diazoverbindungen, die ein sehr konzentriertes Arbeiten gestatten, noch glatt Farbstoffe liefern, während bei Verwendung der genannten Lösungen die Farbstoffbildung entweder überhaupt nicht oder doch nur sehr unvollständig erfolgt.

Vom vorliegenden Verfahren ausgeschlossen bleiben daher die bereits in den Patentschriften 145906 und 148881 beschriebenen, schon in verdünnter Lösung erhältlichen Kombinationen der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure mit β -Naphthol und 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure. Dagegen bezieht sich dieser Ausschluß nicht auf die aus der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure mit den nämlichen Azokomponenten zu gewinnenden Farbstoffe, da die 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure nach dem Verfahren der Patentschriften 145906 und 148881 nicht darstellbar ist.

Beispiel 1.

In eine Lösung von 15 kg β -Naphthol in 12 kg Natronlauge (40° Bé.) und 200 l Wasser werden 27 kg Natronsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure unter Rühren eingetragen. Die Kombination beginnt sofort und ist bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden beendet. Der sodann auf Zusatz von Kochsalz zu der erwärmten Lösung als blau-

schwarzer Niederschlag ausfallende Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Beispiel 2.

Unter Rühren werden 40 kg saures Natriumsalz der Aminonaphtholsulfosäure H (85 pCt) in 500 l Wasser erst mit 80 kg Kalkmilch (25 pCt CaO), dann mit 27 kg Natriumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure vermischt. Nach Beendigung der Kombination, die etwa 24 Stunden erfordert, wird nach Verdünnen mit Wasser aufgewärmt, um allen Farbstoff in Lösung zu bringen, worauf man die dunkelrote Lösung vom überschüssigen Kalk abfiltriert. Das Filtrat heiß mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, scheidet den Farbstoff als grünlich braunen, kristallinen Niederschlag ab, der abfiltriert, gepreßt und getrocknet wird.

Beispiel 3.

32 kg Bariumsalz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure werden unter Rühren in eine mit 40 kg Kalkmilch (25 pCt CaO) versetzte Lösung von 16 kg salzsaurem m-Aminokresol in 300 l Wasser eingetragen. Nach beendeter Kombination, die rasch verläuft, wird mit Wasser verdünnt und vom Kalk abfiltriert. Der beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure ausfallende braune Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, in Ammoniak gelöst und zur Trockne eingedampft.

In vorstehender Tabelle sind die Eigenschaften vorstehender Farbstoffe sowie einiger weiterer Kombinationen mit den Nuancen ihrer direkten, nachchromierten und gekupferten Färbungen zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bzw. nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die 2-Diazo-1-naphthol-4-sulfosäure und 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure (bzw. deren Anhydride) in der nach dem Verfahren der Patentschrift 171024 erhältlichen Form mit Naphtholen deren Monosulfo- und Karbonsäuren, Aminonaphtholen und Sulfosäuren derselben m-Aminophenolen und m-Diaminen kombiniert, jedoch unter Ausschluß der durch die Patente 145906 bzw. 148881 bereits geschützten Kombinationen von 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure mit β -Naphthol und 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure.

Fr. P. 350079 vom 23. Juli 1904. E. P. 16566 vom 27. Juli 1904.

No. 165743. (A. 11133.) KL. 22a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.

Vom 9. Juli 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Von Diazoderivaten aus o-Amidonaphtholen ist bis jetzt erst der Diazokörper aus der 2-Amido-3-naphthol-6-sulfosäure mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen, welche in der 4-Stellung nicht substituiert sind, gekuppelt worden (Patentschrift 134162).

Es wurde nun gefunden, daß die Diazokörper, sowohl der unnitrierte als auch der nitrierte aus der 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure, die nach der französischen Patentschrift 349969 und dem Patent 164665 technisch noch bedeutend leichter zugänglich geworden sind, wie die 2-Diazo-3-naphthol-6-sulfosäure, sich sehr leicht mit den oben erwähnten 1-Phenyl-5-pyrazolonen kuppeln und so sehr wertvolle Farbstoffe liefern, welche von den Farbstoffen der 2-Diazo-3-naphthol-6-sulfosäure, deren Wollfärbungen durch Nachchromieren nur braungelbe Nuancen liefern, in vorteilhafter Weise durch die lebhaft roten Nuancen ihrer mit Bichromat nachbehandelten Färbungen sich unterscheiden.

Die Darstellung dieser Farbstoffe wird durch folgende Beispiele gekennzeichnet:

Beispiel 1.

25 kg trockener Diazokörper, aus 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure nach der französischen Patentschrift 349989 hergestellt, werden in eine Lösung von 18 kg 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in etwa 500 l Wasser, 12 kg Natronlauge und 15 kg Soda unter Rühren langsam eingetragen. Nach einigen Stunden ist die Kombination vollendet. Hierauf wird der Farb-

stoff durch Zusatz von wenig Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Derselbe bildet ein dunkelbraunes, glänzendes Pulver und löst sich in Wasser mit orange-gelber Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in ein leuchtendes Rot übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich fuchsinrot auf.

Wird der Farbstoff anstatt mit Salz aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Säure in geringem Überschuß ausgefällt, so wird er als leuchtend rotes, kristallinisches Pulver erhalten.

Beispiel 2.

Die durch Nitrierung von 25 kg 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure nach Patent 164665 erhaltene Paste des Nitrodiazokörpers wird in eine Lösung von 18 kg Phenylmethylpyrazolon in 500 l Wasser und 12 kg Natronlauge (40° Bé.) und 50 kg Soda langsam unter Rühren in Portionen eingetragen. Nach Vollendung der Kupplung wird der Farbstoff durch Zusatz von Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Man erhält ihn so in rötlich-gelbbraunen Blättchen, die sich in heißem Wasser mit rötlich-braungelber Farbe lösen. Auf Zusatz von Soda schlägt die Farbe in Dunkelrot, von Natronlauge in ein Gelblichrot um.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit eosinroter Farbe auf.

In folgender Tabelle sind die Nuancen der Wollfärbungen der beiden Farbstoffe zusammengestellt.

Farbstoff	Wollfärbungen		
	essigsauer direkt	nachchromiert	nachgekuppert
I. Diazokörper aus 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure, gekuppelt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	rötlichbraungelb	karmoisinrot	bräunlichrot
II. Nitrodiazokörper aus 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure, gekuppelt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	braunrot	rot	bräunlichgelbrot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man den Diazokörper aus der 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure nach der französischen Patentschrift 349989 und dessen Nitro-

verbindung (Patent 164665) mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kombiniert.

A. P. 808819 vom 29. Juni 1905, J. Hagenbach (J. R. Geigy). Kombination 1-2-Amino-

naphthol-4-sulfosäure mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon. E. P. 17274 vom 8. August 1904. Fr. P. 350161 vom 7. September 1904 (und Zusatz vom 13. Oktober 1904).

No. 168123. (A. 11829.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung roter bis blauroter nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 165743 vom 9. Juli 1904.

Vom 4. März 1905.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Im Patent 165743 wurde ein Verfahren zur Darstellung roter bis blauroter nachchromierbarer Beizenfarbstoffe beschrieben, welches darin besteht, daß man die Diazokörper aus der 1-Amido-2-naphthol-4-sulfosäure bezw. dem Nitroderivate mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt. Weitere Untersuchungen haben nun ergeben, daß eine Anzahl ebenso wertvoller Farbstoffe erhalten werden, wenn man an Stelle der dort beschriebenen Diazokörper neue Diazokörper setzt, die Derivate des 1-2- und 2-1-Amidonaphthols sind, wie solche nach dem Verfahren der britischen Patentschrift 10235/1904 leicht und in großer Reinheit zugänglich geworden sind. Die damit erhaltenen Farbstoffe zeigen alle eine lebhafte tiefrote Nuance und zeichnen sich dadurch ebenso, wie der Farbstoff aus der 1:2:4-Amidonaphtholsulfosäure vor demjenigen aus der 2:3:6-Amidonaphtholsulfosäure der Patentschrift 134162 in vorteilhafter Weise aus. Unter sich zeigen die neuen Farbstoffe je nach der α - oder β -Stellung der Hydroxylgruppe und je nach Stellung und Anzahl der Sulfogruppen im Naphthalinkern verschiedene Nuancen und verschiedene Löslichkeit. Im allgemeinen geben die Farbstoffe aus den Diazokörpern der α -Naphtholderivate direkt auf Wolle gefärbt mehr braune Nuancen und nachchromiert rote, während die Farbstoffe aus den Diazokörpern der β -Naphtholderivate direkt mehr orange und nachchromiert mehr blaurote Nuancen geben. Als einer der gelbsten Farbstoffe dieser Serie erscheint der Farbstoff aus dem Diazokörper der Amidonaphtholdisulfosäure 2:1:3:6 und als einer der blautichigsten derjenige aus dem Diazokörper der Amidonaphtholdisulfosäure 1:2:3:7.

Die Kupplung vollzieht sich in analoger Weise wie im Hauptpatent 165743, am besten sodaalkalisch; sie wird durch Aufwärmen beschleunigt und beendet. Je nach der Löslichkeit der gebildeten Farbstoffe werden dieselben sodaalkalisch oder essigsauer ausgesalzen. Sie lassen sich sowohl auf vorchromierte Wolle als auch zur Nachbehandlung mit Bichromat verwenden und geben auch lebhafte, cochenilleartig gefärbte Tonerdelacke.

Die Eigenschaften der einzelnen Farbstoffkombinationen sind in folgender Tabelle (S. 665) angegeben.

Patent-Anspruch:

Erweiterung des Verfahrens des Patent 165743, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Kombination mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon an Stelle der dort bezeichneten 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure und ihres Nitroderivats folgende Diazooxynaphthalinsulfosäuren verwendet:

- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure,
- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-7-sulfosäure,
- 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-sulfosäure,
- 2-Diazo-1-oxynaphthalin-5-sulfosäure,
- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-3-6-disulfosäure,
- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-3-7-disulfosäure,
- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-6-disulfosäure;
- 1-Diazo-2-oxynaphthalin-4-7-disulfosäure,
- 2-Diazo-1-oxynaphthalin-3-6-disulfosäure,
- 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-7-disulfosäure,
- 2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-8-disulfosäure,

bezw. ihre Anhydride.

Farbstoff aus	mit	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Aussehen seiner Lösung in Wasser			Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Nuance der Färbung auf Wolle aus saurem Bade	
			direkt	auf Zusatz von Salzsäure	auf Zusatz von Ammoniak		direkt	nachchromiert
1-Diazo-2-oxynaphthalin-6-sulfosäure	1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - pyrazolon	dunkelbraun metallglänzend	rötlichgelbbraun	gelbrot	rötlichgelbbraun	leuchtend orange	gelbbraun	bräunlichgelbrot
1-Diazo-2-oxynaphthalin-7-sulfosäure		dunkelbraun	rötlichgelbbraun	roter Niederschlag	rötlichgelbbraun	leuchtend gelbrot	gelbbraun	gelblichblaurot
2-Diazo-1-oxynaphthalin-4-sulfosäure		dunkelrotbraun	violett	roter Niederschlag	rotbraun	bräunlichdunkelrot	violettbraun	gelblichrot
2-Diazo-1-oxynaphthalin-5-sulfosäure		schwarzbraun	bräunlichdunkelrot	rotbrauner Niederschlag	braungelb	bräunlichdunkelrot	gelblichrotbraun	blaurot
1-Diazo-2-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure		graubraun mit schwachem Metallglanz	rötlichgelbbraun	rötlichgelb	rötlichgelbbraun	leuchtend orange	rötlichbraun	blaurot
1-Diazo-2-oxynaphthalin-3,7-disulfosäure		braun metallglänzend	rötlichgelbbraun	rotbrauner Niederschlag	rötlichgelbbraun	leuchtend rot	rötlichbraun	violettrot
1-Diazo-2-oxynaphthalin-4,6-disulfosäure		bräunlichgelbrot	rötlichgelb	rötlichgelb	rötlichgelbbraun	bräunlichorange	rötlichgelbbraun	gelblichblaurot
1-Diazo-2-oxynaphthalin-4,7-disulfosäure		bräunlichrot	orange	roter Niederschlag	rötlichgelbbraun	leuchtend rot	gelbbraun	gelblichblaurot
2-Diazo-2-oxynaphthalin-3,6-disulfosäure		rötlichgelbbraun	bräunlichorange	roter Niederschlag	bräunlichorange	bräunlichbordeaux	violettbraun	gelbrot
2-Diazo-1-oxynaphthalin-4,7-disulfosäure		rötlichgelb	rötlichgelb	rötlichgelb	rötlichgelbbraun	orange	violettbraun	gelbrot
2-Diazo-1-oxynaphthalin-4,8-disulfosäure	bräunlichgelb	bräunlichgelb	rötlichgelb	bräunlichbordeaux	leuchtend rot	rötlichgelb	bräunlichblaurot.	

No. 181326. (A. 10957.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 10. Mai 1904.

Ausgelegt den 9. Oktober 1905. — Erteilt den 7. Januar 1906.

Im Patent 171024, Kl. 12, wurde gezeigt, daß Sulfosäuren des 1-Amino-2-naphthols, die alle bis jetzt als nicht diazotierbar galten, sich unter bestimmten Bedingungen glatt in die zugehörigen Diazoverbindungen bzw. Sulfosäuren des Naphthalin-1·2-diazooxyds (Bamberger, Ber. d. D. chem. Ges. XXVII, S. 683) überführen lassen.

Es hat sich nun ergeben, daß die so erhaltenen Diazosulfosäuren sich auch mit schwer kuppelnden Chromogenen in konzentrierter, stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur kombinieren lassen.

Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle aus essigsauerm Bade in ziegelroten bis dunkelviolett-schwarzen Tönen, welche durch Nachbehandlung mit Bichromat in rötlich- bis blauschwarze, mit Kupfersulfat in rotviolette bis blaue Nuancen von ausgezeichneter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil unübertroffener Walk- und Pottingechtheit übergehen.

Beispiel:

Zu einer Mischung von 10 kg β -Oxy-naphthoesäure (vom Schmelzpunkt 216° C), 10 kg 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure und 25 l Wasser läßt man unter Rühren und anhänglicher Kühlung von außen langsam 50 kg

Natronlauge von 40° Bé. zuffießen. Zuerst geht alles mit dunkelgrüner Färbung in Lösung. Nachdem alle Natronlauge zugesetzt ist, wird die Lösung nach einiger Zeit dickflüssiger und verwandelt sich unter schwacher Selbsterwärmung und Ausscheidung des Farbstoffes in eine steife, grünlichbraunschwarze Paste. Man verdünnt diese mit Salzwasser, filtriert den Farbstoff ab, preßt und trocknet.

Die Eigenschaften obigen Farbstoffes und einiger weiterer Kombinationen sind mit den Nuancen ihrer direkten nachchromierten und gekupferten Färbungen in nachstehender Tabelle (S. 667) zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer bzw. nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Mono-, Di- und Trisulfosäuren des 1-Diazo-2-naphthols bzw. Naphthalin-1·2-diazooxyds in der nach dem Verfahren des Patentes 171024 erhältlichen Form mit α -Naphthol, den Monosulfosäuren und Karbonsäuren der beiden Naphthole, den Aminonaphtholen und ihren Sulfosäuren mit Ausnahme der 1·8·4-Aminonaphtholsulfosäure in stark alkalischer konzentrierter Lösung kombiniert.

No. 183331. (A. 11099.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 181326 vom 10. Mai 1904.

Vom 1. Juli 1904.

Ausgelegt den 14. Dezember 1905. — Erteilt den 25. Februar 1907.

In der Patentschrift 181326 wird ein Verfahren zur Darstellung chromierbarer o-Oxyazofarbstoffe beschrieben, welches darin besteht, daß man die nach Patent 171024 erhältlichen 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren bzw. Sulfosäuren des Naphthalin-1-2-diazooxydes mit Naphtholen, deren Monosulfo- und karbonsäuren, Aminonaphtholen und deren Sulfosäuren, Dioxynaphthalinen und deren Sulfosäuren und Resorzin

kombiniert. Wie weitere Untersuchungen nun ergeben haben, sind außer den genannten Körperklassen auch die m-Aminophenole und m-Diamine fähig, sich mit großer Leichtigkeit mit den erwähnten Diazoverbindungen zu vereinigen unter Bildung von technisch ebenfalls sehr wertvollen Farbstoffen. Die Kupplung der Diazosulfosäuren mit den Diaminen tritt in vorliegenden Fällen besonders leicht in essigsaurer

Diazo-Verbindung aus	Gekuppelt mit	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Farbe seiner Lösung		Lösung in konzen- trierter Schwefel- säure	Nuancen der Färbung auf Wolle		
			in Wasser	auf Zusatz von Salzsäure		Ammoniak	aus essig- saurem Bade	nach- chromiert
1-Amino-2-naphthol- 4-sulfosäure	1-Naphthol- 4-sulfosäure	grünlich- schwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	blaurot	kirschrot	blau	violett- schwarz	schwärzlich- blau	dunkel- violett
desgl.	1-Naphthol- 5-sulfosäure	grünlich- schwarzbraunes, schwach bronze- glänzendes Pulver	blaurot	kirschrot	blau	braun- schwarz	schwärzlich- blau	dunkel- violett
desgl.	β -Oxynaphthoe- säure	grünlichschwarzes Pulver	dunkelblau	rotviolett, dann Fällung rotbrauner Flocken	grünlichblau	violett- schwarz	schwärzlich- grünblau	schwärzlich- violett
desgl.	1·5-Amino- naphthol	schwarzes glänzendes Pulver	blauschwarz	braun- schwarze Fällung	schwärzlich- blau	rötlich- schwarz	grünlichschwarz	violett- schwarz
1-Amino-2-naphthol- 6-sulfosäure	1-Naphthol- 5-sulfosäure	schwarzbraunes, schwach bronze- glänzendes Pulver	reinblau	bräunlichrot	reinblau	dunkel- braunviolett	blauschwarz	violett
1-Amino-2-naphthol- 4-6-disulfosäure	2-Naphthol- 7-sulfosäure	bronze- glänzendes grünes Pulver	dunkel- kirschrot	braunrot	reinblau	rötlich- dunkelbraun	blauschwarz	violett
desgl.	β -Oxynaphthoe- säure	grünlichschwarzes Pulver	dunkelblau- violett	rotviolett	grünlichblau	violett- schwarz	schwärzlich- grünblau	violett
desgl.	1·5-Amino- naphthol	schwarzes Pulver	schwärzlich- violett	braunrot	blau	rötlich- schwarz	grünlich- schwarz	violett- schwarz.

oder doch neutraler Lösung ein, mit den Aminophenolen jedoch am zweckmäßigsten in Gegenwart von Ätzkalk.

Die so erhältlichen Farbstoffe färben Wolle aus essigsauerm Bade in ziegelroten bis dunkelbraunvioletten Tönen, welche durch darauf folgende Behandlung mit Kaliumbichromat in violett- bis grünlichschwarze, mit Kupfersulfat in bräunlich- bis schwarzviolette Nuancen von sehr guter Licht- und bezüglich der chromierten Färbungen zum Teil ausgezeichnete Walk- und Pottingechtheit übergehen.

Beispiel 1.

300 l einer Lösung, enthaltend 14,5 kg salzsaures m-Aminophenol werden unter Rühren mit 40 kg 25 prozentiger Kalkmilch versetzt, worauf man 30 kg Bariumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-6-sulfosäure einträgt. Nach beendeter Kombination wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht und die tiefrote Lösung filtriert. Nach Zusatz von Salzsäure zum Filtrat wird der als dunkelrotbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff abfiltriert, ausgewaschen, hierauf in Ammoniak gelöst und zur Trockne verdampft.

Beispiel 2.

12 kg m-Toluyldiamin und 36 kg saures Natriumsalz der 1-Diazo-2-naphthol-4-6-disulfo-

säure werden zusammen unter Rühren und Zusatz von 5 kg 40 prozentiger Essigsäure in 50 l Wasser gelöst. Die Kombination ist bei einer Temperatur von 25° C in einigen Stunden beendet, worauf man die dunkelbraune, schwach metallisch grünlänzende Lösung mit Salzsäure ansäuert und mit Kochsalzlösung versetzt. Der als rotbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Von den nach vorstehendem Verfahren erhältlichen Farbstoffen sind eine Anzahl mit ihren Eigenschaften und den Nuancen ihrer direkten nachchromierten und gekupferten Färbungen in nachstehender Tabelle (S. 669) zusammengestellt.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patents 181326 zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der darin genannten Azofarbstoffkomponenten m-Aminophenole und m-Diamine mit 1-Diazo-2-naphtholsulfosäuren oder Sulfosäuren des Naphthalin-1-2-diazoxydes in der nach dem Verfahren des Patents 171024 erhältlichen Form kombiniert.

No. 173011. (A. 11657.) Kl. 22a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffes.

Vom 7. Januar 1905.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 28. Mai 1906.

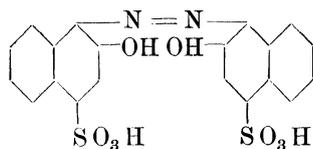
Durch Kupplung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure bezw. ihres Anhydrides mit β -Naphthol (Französisches Patentes 350055) wird ein Farbstoff erhalten, dessen Färbung auf Wolle mit Chromsalzen nachbehandelt ein Blauschwarz von hervorragenden Echtheitseigenschaften ergibt. Wegen seiner etwas geringen Löslichkeit in essigsauerm Bade ist jedoch seine Anwendung in der Apparatenfärberei mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Um diese gänzlich zu heben und den betreffenden Farbstoff in eine löslichere Form überzuführen, wurde versucht, denselben durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure weiter zu sulfurieren. Es hat sich nun gezeigt, daß bei Vermeidung von hohen Temperaturen, die eine Zersetzung des Farbstoffes bewirken, durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, vor-

zugsweise durch solche mit einem gewissen Zusatz von Schwefelsäureanhydrid, die Sulfuration sich leicht bewerkstelligen läßt. Die Befürchtung, der auf diese Weise erhaltene neue, ungewein leicht lösliche Farbstoff könnte vielleicht auf der Faser nachchromiert nicht mehr die nämliche ausgezeichnete Walk- und Pottingechtheit aufweisen wie der ursprüngliche, erwies sich vollkommen unbegründet. Der Farbstoff besitzt außer dem Vorteil viel größerer Löslichkeit im übrigen noch all die guten Echtheitseigenschaften des Ausgangsmaterials.

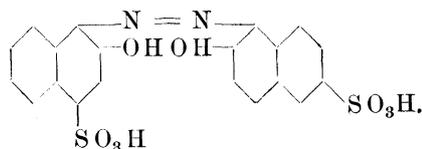
Er unterscheidet sich von den ähnlich zusammengesetzten, auch zwei Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffen, erhalten nach dem Verfahren der Patentschrift 156440 aus Naphthylamintrisulfosäuren, dadurch wesentlich, daß die

Diazoverbindung aus	Gekuppelt mit	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Farbe seiner Lösung			Lösung in konzen- trierter Schwefel- säure	Nuance der Färbung auf Wolle			
			in Wasser	auf Zusatz von Salzsäure	Zusatz von Ammoniak		aus essigsau- rem Bade	nach- chromiert	nach- gekuppert	
1-Amino-2-naphthol- 4-sulfosäure	m-Amino- phenol	bräunlichgrün glänzendes Pulver	braunrot	brauner Niederschlag	blauviolett	rotviolett	dunkelbraun	schwarz mit Violettstich	schwarz- violett	dunkel- violett
desgl.	m-Amino- kresol	rotbraunes Pulver	braunrot	braunroter Niederschlag	violettblau	rotviolett	dunkelbraun	schwarz mit Violettstich	schwarz- violett	schwarz- violett
desgl.	m-Phenylen- diamin	dunkelbraunes Pulver	braun	rotbrauner Niederschlag	rot	violett	braunrot	bräunlich- schwarz	dunkel- braunviolett	dunkel- braunviolett
desgl.	m-Toluylen- diamin	schwärzlichgrünes Pulver	rötlichbraun	gelbrauner Niederschlag	rot	violett	rotbraun	grünlich- schwarz	dunkel- braunviolett	dunkel- braunviolett
1-Amino-2-naphthol- 6-sulfosäure	m-Amino- phenol	grün-schwarzes glänzendes Pulver	braun	schwarzbrauner Niederschlag	blauviolett	fuchsinrot	rotbraun	schwarz mit Violettstich	dunkel- violett	dunkel- violett
desgl.	m-Amino- kresol	grün-schwarzes glänzendes Pulver	braun	rötlichbrauner Niederschlag	dunkel- violettblau	fuchsinrot	braun	violett- schwarz	dunkel- violett	dunkel- violett
1-Amino-2-naphthol- 3-6-disulfosäure	m-Amino- phenol	grünlich-schwarzes Pulver	bräunlichrot	rote Lösung mit braunem Niederschlag	blau	bläulichrot	bräunlich- violett	blaugrau	lebhafte violett	lebhafte violett
desgl.	m-Amino- kresol	grün-schwarzes glänzendes Pulver	braun	braunroter Niederschlag	violettblau	fuchsinrot	dunkel- braunviolett	dunkel- blaugrau	dunkel- violett	dunkel- violett
desgl.	m-Phenylen- diamin	grün-schwarzes Pulver	braun	brauner Niederschlag	rot	scharlachrot	braun	rötlichgrau	braunviolett	braunviolett
1-Amino-2-naphthol- 4-6-disulfosäure	m-Amino- phenol	dunkelgrün-braunes Pulver	braun	braunrot	fuchsinrot	blaurot	braunrot	blaugrau	lebhafte violett	lebhafte violett
desgl.	m-Phenylen- diamin	rotbraunes Pulver	braun	gelbrauner Niederschlag	gelbrot	rot	ziegelrot	grauschwarz	dunkel- violett	dunkel- violett
desgl.	m-Toluylen- diamin	rotbraunes Pulver	rötlichbraun	rötlichgelber Niederschlag	rot	ponceaurot	rotbraun	grauschwarz	dunkel- violett	dunkel- violett

beiden Sulfogruppen nicht, wie dort, in einem Kern sich befinden, sondern verteilt in beiden Kernen, so daß ihm wahrscheinlich eine der folgenden Konstitutionen zukommt:



oder



Was das Verfahren selbst betrifft, das zu diesem neuartigen Farbstoff führt, so bedeutet dasselbe gegenüber dem Verfahren der Patentschrift 156440 einen bedeutenden gewerblichen Fortschritt, und zwar aus folgenden Gründen. Der hier als Ausgangsmaterial gewählte Farbstoff ist leicht zugänglich und läßt sich speziell nach den Verfahren des Patentes 171024 und des französischen Patentes 350055 in ausgezeichnete Ausbeute und in vorzüglicher Reinheit erhalten; durch eine gegen alles Erwarten glatt verlaufende Sulfuration wird er in den neuen Farbstoff von der gewünschten Löslichkeit übergeführt. Bei dem Verfahren der Patentschrift 156440 wird dagegen von dem schwer in genügender Ausbeute und Reinheit darzustellenden Naphthylamintrisulfosäuren ausgegangen, wobei der disulfurierte Oxyazofarbstoff in kaum befriedigenden Ausbeuten erhalten wird, da die Kombination der intermediär entstehenden Diazonaphtholdisulfosäuren bei den dort obwaltenden Umständen keineswegs glatt verläuft.

Beispiel:

Zur Sulfuration verwendet man den Farbstoff, erhalten durch Kupplung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β -Naphthol, am besten in der Form, wie er erhalten wird, wenn er aus seiner alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren ausgefällt, ausgewaschen und hiernach getrocknet und pulverisiert wird. Von demselben wird nun 1 Teil in 3 Teile konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 30 bis 40°

langsam unter Rühren eingetragen. Hierbei löst sich der Farbstoff teilweise mit blauer Farbe auf, teilweise verwandelt er sich in metallisch grünlänzende Nadelchen.

In den so erhaltenen Brei läßt man unter tüchtigem Rühren 1 Teil rauchender Schwefelsäure (mit etwa 25 pCt Anhydridgehalt) langsam zulaufen, wobei das Gemisch unter Erwärmung, die man bis 65° eventuell 70° ansteigen läßt, dünnflüssiger wird. Das Rühren wird bei dieser Temperatur so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe in kaltem Wasser bei genügender Verdünnung gut löslich ist. Nach beendeter Sulfuration wird das Gemisch in Eiswasser gegossen, mit Salz ausgesalzen, der Niederschlag abfiltriert, durch mäßig konzentrierte Salzlösung ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff stellt ein metallisch grünlänzendes dunkles Pulver dar, das sich schon in kaltem Wasser leicht mit himbeerroter Farbe löst. Auf Zusatz von Ammoniak schlägt die Farbe in Reinblau um, während durch konzentrierte Salzsäure ein Niederschlag in Form violettbrauner Flocken ausfällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit dunkelblauer Farbe. Auf Wolle gibt derselbe aus essigsäurem Bad eine braunrote Nuance, die nachgekupfert in ein Dunkelviolett und nachchromiert in ein Blauschwarz umschlägt.

Die in diesem Beispiel für die Sulfuration angegebenen Verhältnisse und Mengen können selbstverständlich in gewissen Grenzen verändert werden, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff, erhalten aus der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure bzw. ihrem Anhydrid und β -Naphthol, durch Sulfurierung mittelst konzentrierter Schwefelsäure, der nachträglich rauchende Schwefelsäure zugesetzt wird, in eine leicht lösliche Form überführt.

A. P. 790364 vom 1. November 1904, S. Hagenbach (J. R. Geigy). Fr. P. 359310 vom 17. Januar 1905. E. P. 1368 vom 24. Januar 1905.

No. 176227. (A. 12842.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung eines für die Apparatenfärberei besonders geeigneten o-Oxyazofarbstoffes.

Zusatz zum Patente 173011 vom 7. Januar 1905.

Vom 10. Februar 1906.

Ausgelegt den 3. Mai 1906. — Erteilt den 10. September 1906.

Im Patent 173011 wurde gezeigt, daß der durch Kupplung von 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β -Naphthol erhaltliche, aber wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Verwendung in der Apparatenfärberei wenig geeignete Farbstoff durch Sulfurierung mittelst konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure in eine leicht lösliche Form übergeführt werden kann. Wie nähere Untersuchungen nun ergeben haben, entzieht sich nach dem beschriebenen Verfahren stets ein gewisser Teil des Farbstoffs der Sulfurierung; er kann als schwer lösliches Natriumsalz in dem entstandenen Endprodukt nachgewiesen werden. Dieser Übelstand läßt sich nun, wie weiter gefunden wurde, in der Weise vollständig vermeiden, daß man den Farbstoff, statt in gewöhnliche Schwefelsäure unter darauffolgendem Zusatz von rauchender Schwefelsäure einzutragen, unmittelbar in eine Mischung von Schwefelsäuremonohydrat und Chlorsulfonsäure einträgt. Die Sulfurierung geht alsdann, ohne daß ein Aufwärmen bis 70° C nötig ist, schon bei einer Temperatur von 20 bis 25° C ganz glatt vor sich.

Beispiel:

40 kg des Farbstoffs, erhalten durch Kupplung der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β -Naphthol, werden nach und nach in ein Gemisch von 80 kg Schwefelsäuremonohydrat und

30 kg Chlorsulfonsäure unter Rühren eingetragen, wobei man durch Kühlung dafür Sorge trägt, daß die Temperatur sich zwischen 20 bis 25° C hält. Nach etwa 15 Stunden gießt man die Sulfurierungsmasse in 600 l kaltes Wasser, gibt dazu 80 kg Kochsalz und filtriert den nun ausgeschiedenen Farbstoff ab. Zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure werden die Filterkuchen bei 65° C in 500 l Wasser mit 100 kg Natronlauge von 40° Bé. in Lösung gebracht, diese mit 28 kg Salzsäure versetzt und hierauf mit 80 kg Kochsalz der Farbstoff nochmals ausgesalzen, sodann abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Das so dargestellte Produkt zeigt alle die schon im Hauptpatent angegebenen Eigenschaften des nach dem dortigen Verfahren erhaltlichen Farbstoffs mit der einzigen Ausnahme, daß aus seiner wäßrigen Lösung auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag ausfällt.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 173011, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Sulfurierung des Farbstoffs, erhalten aus der 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure und β -Naphthol, an Stelle der in dem Hauptpatent angegebenen gewöhnlichen und rauchenden Schwefelsäure eine Mischung von Schwefelsäuremonohydrat und Chlorsulfonsäure anwendet.

No. 177925. (A. 12765.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung der freien 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphthol-4-sulfosäure.

Vom 23. Januar 1906.

Ausgelegt den 12. April 1906. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

Der in Beispiel 2 der französischen Patentschrift 350055 beschriebene Farbstoff aus 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure und β -Naphthol wird nach dem dort angegebenen Verfahren in Form eines in Wasser leicht mit tiefblauer Farbe löslichen Dinatriumsalzes erhalten, d. h. außer dem durch die Sulfogruppe gebundenen Natrium ist der Wasserstoff der einen Hydroxygruppe noch durch Natrium substituiert.

Es hat sich nun gezeigt, daß letztere Substitution einen schädlichen Einfluß auf den Farbstoff ausübt, insofern sowohl beim Trocknen wie auch beim Aufbewahren desselben als Paste eine teilweise Zersetzung, bemerkbar durch Abnahme der Farbstärke eintritt.

Durch vorsichtiges Neutralisieren mit einer Mineralsäure oder Ansäuern der blauen alkalischen Lösung des Farbstoffes mit Essigsäure

läßt sich letzterer nun zwar leicht in sein neutrales Mononatriumsalz überführen, das namentlich beim Aufwärmen der angesäuerten Lösung auf etwa 60 bis 70° C plötzlich, sehr wahrscheinlich unter Wasserabspaltung zwischen zwei Hydroxylgruppen, in kupferfarbenen, sehr schwer löslichen Kristallen sich abscheidet und ohne jede Zersetzung sich trocknen läßt. Leider zeigt der Farbstoff in dieser Form eine so geringe Löslichkeit, daß seiner Verwendung in der Apparatenfärberei, sofern er nicht als Paste, sondern als trockenes Pulver verlangt wird, große Schwierigkeiten entgegenstehen.

Es ist nun gelungen, dem Farbstoff das Natrium ganz zu entziehen, d. h. ihn in die freie in Wasser leicht lösliche Farbstoffsulfosäure überzuführen, trotzdem diese, in ihrem Bestreben in die schwer löslichen Salze wieder überzugehen, imstande ist, selbst aus Chlor-natrium und sogar Natriumsulfat Salzsäure bzw. Schwefelsäure in Freiheit zu setzen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die freie Farbstoffsulfosäure des genannten Farbstoffes aus verdünnten Lösungen ihrer Salze, selbst bei Siedhitze durch Salzsäure vollständig als ein in der verdünnten Säure unlösliches Salzsäureadditionsprodukt gefällt wird, das nach Abfiltrieren und Auswaschen beim Trocknen unter Angabe der gebundenen Salzsäure die reine, schon in kaltem Wasser lösliche 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphthol-4-monosulfosäure liefert.

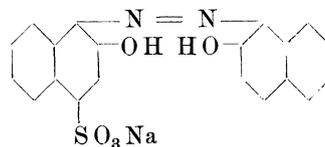
Beispiel:

40 kg des schwer löslichen Mononatriumsalzes der 2-Oxynaphthalinazonaphtholmonosulfosäure, erhalten durch Kombination von 1-Diazo-2-naphthol-4-sulfosäure mit β -Naphthol, Neutralisieren der alkalischen Farbstofflösung in der Wärme, Abfiltrieren und Auswaschen des gefällten Farbstoffes, werden in 800 l Wasser unter Beifügung von 40 kg Salzsäure kochend gelöst. Sobald aller Farbstoff sich gelöst hat, werden weitere 40 kg Salzsäure zugegeben, worauf sofort alle in Lösung befindliche Farbstoffsulfosäure vollständig als Salzsäureadditionsprodukt in Form eines braunschwarzen Niederschlages ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und scharf getrocknet.

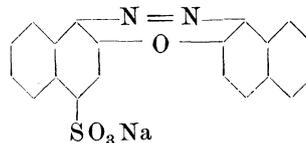
Die so erhaltene salzsäurefreie 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphthol-4-sulfosäure bildet gemahlen ein grünlichschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser, besonders leicht aber in warmem Wasser mit kirschroter Farbe löst. Diese Lösung kann für sich ohne Veränderung bis zum Kochen erhitzt werden, sobald aber Kochsalz oder Natriumsulfat zugefügt wird, scheidet

sich schon bei 60 bis 70° C der Farbstoff plötzlich in Form des sehr schwer löslichen Natriumsalzes wieder aus, indem zugleich die entsprechende Menge Salz- oder Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, ersichtlich an der nun auftretenden stark sauren Reaktion auf Kongopapier. Wird jedoch die 2-Oxynaphthalin-azo-2-naphthol-4-sulfosäure mit der nur zur Neutralisierung der Sulfogruppe nötigen Menge Natronlauge versetzt, so geht sie in ein in Wasser sehr leicht lösliches Natriumsalz über, dessen rote Lösung ebenfalls ohne Änderung erwärmt werden kann, aber auf Zusatz von nur wenig Kochsalz sofort in der Wärme ebenfalls allen Farbstoff in schwer löslicher Form abscheidet.

In gleicher Weise läßt sich auch eine leicht und eine schwer lösliche Form des Monokalium- und Ammoniums Salzes beobachten; die Ursache dieser Erscheinung scheint wahrscheinlich auf einer durch die Salzlösungen bei erhöhter Temperatur bewirkten Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen zu beruhen, wodurch die leicht lösliche Form des Farbstoffes, dem die Konstitution



zukäme, in die durch die Formel



ausgedrückte überzugehen scheint. Wird der schwer lösliche Farbstoff in verdünnter Natronlauge gelöst, so scheidet sich beim Ansäuern in der Kälte der Farbstoff stets zuerst in der leicht löslichen Form aus, die aber als solche in technisch befriedigender Weise nicht isoliert werden kann, da es nicht gelingt, die anhaftenden Salze so zu entfernen, daß beim Trocknen keine Umwandlung in den schwer löslichen Farbstoff mehr eintritt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der leicht löslichen freien 2-Oxynaphthalin-1-azo-2-naphthol-4-sulfosäure, darin bestehend, daß man verdünnte Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze mit überschüssiger Salzsäure versetzt, das ausfallende Salzsäureadditionsprodukt abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure auswäscht und trocknet.

No. 169683. (A. 11100.) KL. 22 a. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
FORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Nitro-o-oxymonoazofarbstoffen.

Vom 1. Juli 1904.

Ausgelegt den 4. Dezember 1905. — Erteilt den 19. Februar 1906.

In der französischen Patentschrift 350055 ist ein Verfahren beschrieben zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger o-Oxymonoazofarbstoffe. Aus weiteren Untersuchungen, die in dieser Richtung hin angestellt worden sind, hat sich nun ergeben, daß sich sehr wertvolle Farbstoffe erhalten lassen, wenn man an Stelle der dort genannten Diazoverbindungen die Nitrodiazoverbindung des Patents 164665 setzt. Der Einfluß der Nitrogruppe macht sich bei diesen neuen Kombinationen in ganz überraschender Weise geltend, und zwar nach zwei Richtungen hin. Erstens erhöht die Nitrogruppe den Färbcharakter der auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe bedeutend und vertieft die Nuance; zweitens steigert sie die Kombinationsfähigkeit des Diazokörpers in erheblicher Weise, so daß die Farbstoffbildung mit verschiedenen Farbstoffkomponenten leichter und bei niedriger Temperatur vor sich geht als bei der entsprechenden nicht nitrierten Verbindung.

Gegenüber den isomeren Farbstoffen der Patentschrift 111933 unterscheiden sich die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Farbstoffe durch ihre tiefere, nach Blau hinneigende Nuance, wofür, als besonders typisch, die Kombinationen mit den Naphtholen und metasubstituierten Phenolen angeführt seien. Zudem ist noch hervorzuheben, daß die Kupplungen dieser Nitrodiazooxynaphthalinsulfosäure vornehmlich mit den Naphtholsulfosäuren in glatter Weise sich vollziehen als diejenigen mit der entsprechenden Nitrodiazooxynaphthalinsulfosäure der Patentschrift 111933.

Beispiel 1.

15 kg β -Naphthol werden in 200 l Wasser durch Zusatz von 14 kg Natronlauge gelöst. Hierauf werden noch 50 kg Soda, gelöst in 150 l Wasser, zugegeben. In diese Lösung wird nun die direkt gewonnene saure Paste des Nitrodiazokörpers (erhalten durch Nitrierung von 25 kg Diazonaphtholsulfosäure nach Patent 164665) in Portionen eingetragen und die Temperatur bei etwa 25° gehalten. Die Farbstoffbildung beginnt fast momentan, ist dagegen erst nach mehreren Stunden beendet, was sich daran erkennen läßt, wenn durch alkalische Resorzinlösung kein Diazokörper mehr in Lösung nachgewiesen werden kann. Der Farbstoff wird auf bekannte Weise durch

Friedlaender. VIII.

Ausfällen mit Kochsalz isoliert, abfiltriert und getrocknet.

Beispiel 2.

30 kg 1.4-Naphtholsulfosäure (Neville-Winter) (etwa 83 pCt) werden in 300 l Wasser unter Zusatz von 50 kg Natronlauge (40° Bé.) gelöst. Hierauf wird der gut abfiltrierte und abgepreßte Teig des Nitrodiazokörpers (aus 25 kg Diazokörper wie in Beispiel 1) unter Rühren hinzugegeben. Die Farbstoffbildung vollzieht sich allmählich, und nach Verlauf von etwa 8 Stunden wird auf 40° aufgewärmt und bis zur Vollendung der Kupplung auf dieser Temperatur gelassen. Die weitere Aufarbeitung geschieht in bekannter Weise.

Beispiel 3.

In 400 l einer 3prozentigen m-Phenyldiaminlösung werden 50 kg essigsäures Natron gelöst und hierauf der abfiltrierte Teig des Nitrodiazokörpers (aus 25 kg Diazokörper wie in Beispiel 1 und 2) unter tüchtigem Rühren eingetragen. Die Kombination findet allmählich statt, wobei der Farbstoff sich in grünglänzenden Kriställchen abscheidet. Zur Beendigung der Reaktion wird nach Verlauf von etwa 8 Stunden noch auf 50° C aufgewärmt und, sobald kein Nitrodiazokörper in Lösung mehr nachgewiesen werden kann, der Farbstoff abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Patent-Ansprüche:

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer und nachkupferungsfähiger Nitro-ortho-oxy-mono-azofarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitro-1-diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfosäure oder Nitronaphthalin-1-diazo-2-oxy-4-sulfosäure in der nach dem Verfahren des Patents 164665 erhältlichen Form mit folgenden gebräuchlichen Chromogenen kombiniert:

Resorzin,
m-Amidophenol,
o-Amido-p-kresol,
m-Oxydiphenylamin,
m-Phenyldiamin,
m-Toluyldiamin,

	Azokomponente	Aussehen des trockenen Farbstoffes	Farbe seiner Lösung in Wasser
Nitro - diazo - Körper (Patent 164665) gekuppelt mit:	Resorzin	grünlichschwarz metallglänzendes Pulver	violett
	m-Amidophenol	schwarzes schwach metallglänzendes Pulver	violettblau
	o-Amido-p-kresol	grünglänzendes Pulver	braunrot
	m-Oxydiphenylamin	grünglänzendes Pulver	violettrot
	m-Phenylendiamin	grünglänzendes schwarzes Pulver	rotbraungelb
	m-Toluyldiamin	grün-schwarzes metallglänzendes Pulver	rotbraun
	α -Naphthol	schwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	reindunkelblau
	β -Naphthol	braunschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	dunkelblau
	1·5-Dioxynaphthalin	granitschwarzes Pulver	schwärzlichgrün
	2·7-Dioxynaphthalin	metallglänzendes braunschwarzes Pulver	dunkelviolett
	2·3-Dioxynaphthalin	grünglänzendes schwarzes Pulver	dunkelblau
	β -Oxynaphthoesäure (Smp. 216°)	grün-schwarzes Pulver mit Metallglanz	dunkelblau
	1·4-Naphtholsulfosäure	braunschwarzes metallglänzendes Pulver	reinblau
	1·5-Naphtholsulfosäure	violettschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	reinblau
	2·7-Naphtholsulfosäure (F)	schwarzes Pulver mit grünlichem Metallglanz	blau
	2·6-Naphtholsulfosäure (Schaeffer)	grauschwarzes Pulver	blau
	1:5-Amidonaphthol	grünlichschwarz metallglänzendes Pulver	bläulichschwarz
1:8-Amidonaphthol-sulfosäure (S)	braunschwarzes Pulver mit schwachem Metallglanz	violett	

Farbe seiner Lösung auf Zusatz		Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	Nuance der Färbung auf Wolle		
von Salzsäure	von Ammoniak		aus saurem Bade	nachchromiert	nachgekupfert
gelbrot	violett	fuchsinrot	dunkelbraunrot	rötlichschwarz	dunkelbordeauxrot
rotbraune Fällung	violettblau	rotviolett	rotbraun	schwarzviolett	dunkelviolettrot
rotbraune Fällung	blauviolett	violettrot	dunkelrotbraun	violettblauschwarz	violettschwarz
violetter Niederschlag	blau	dunkelrot	dunkelviolettbraun	bläulichschwarz	violettschwarz
gelbbrauner Niederschlag	rötlichbraungelb	ponceaurot	rotbraun	dunkelviolettbraun	violettbraun
braunroter Niederschlag	braunrot	rot	rotbraun	dunkelbraun	dunkelviolett
violettbrauner Niederschlag	rein dunkelblau	dunkelblau	rotschwarz	bläulichschwarz	violettschwarz
rotbrauner Niederschlag	dunkelblau	violettblau	dunkelbordeauxbraun	rußschwarz	dunkelbordeauxrot
schwarzer Niederschlag	schwärzlichgrün	grünlichschwarz	dunkelgraublau	grünlichgrauschwarz	violettblau
bräunlichrote Lösung rostroter Niederschlag	marineblau	violettblau	dunkelbordeauxrot	schwarz	bordeauxrot
violett	dunkelblauviolett	reinblau	violettbraunschwarz	violettschwarz	bordeauxbraun
himbeerrote Lösung rostbrauner Niederschlag	dunkelblau	blau	violettschwarz	grünlichblauschwarz	dunkelrotviolett
himbeerrot	reinblau	blauviolett	blauschwarz	bläulichschwarz	dunkelviolettrot
karminrot	reinblau	violett	dunkelrotschwarz	bläulichschwarz	dunkelviolettrot
himbeerrot	reinblau	leuchtend violettrot	violettschwarz	schwarz	dunkelrotviolett
himbeerrot	blau	violettrot	schwärzlichviolett	grünlichschwarz	dunkelviolett
dunkelbraunroter Niederschlag	grün-schwarz	violettschwarz	grün-schwarz	grün-schwarz	dunkelblauschwarz
rötlichviolett	grünblau	blauschwarz	rötlichgraublau	graugrün	grauglau.

α -Naphthol,
 β -Naphthol,
 1·5-Dioxynaphthalin,
 2·7-Dioxynaphthalin,
 2·3-Dioxynaphthalin,
 β -Oxynaphthoësäure (Smp. 216°),
 1·4-Naphtholsulfosäure (Neville-
 Winter),
 1·5-Naphtholsulfosäure,

2·7-Naphtholsulfosäure (F),
 2·6-Naphtholsulfosäure (Schaeffer),
 1·5-Amidonaphthol,
 1-Amido-8-naphthol-4-sulfosäure.

A. P. 790363 vom 21. Oktober 1904, S. Hagen-
 bach. E. P. 15418 vom 11. Juli 1904. Fr. P. 350071
 vom 21. Juli 1904 und Zusatz (Korrektur) vom
 13. Oktober 1904.

No. 171667. (P. 15650.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
 IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.

Vom 12. Januar 1904.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 17. April 1906.

Es hat sich gezeigt, daß die Diazoverbindungen der 1:2-Aminonaphthol-3:6-disulfosäure und der 1:2-Aminonaphthol-4:6-disulfosäure sich mit den Dioxynaphthalinen (2:6) und (2:7) zu wertvollen Monoazofarbstoffen für Wolle kuppeln lassen, die in bläulichroten bis violetten Tönen auf Wolle aufziehen und durch Nachbehandlung mittels Chromsalzen auf der Faser in licht-, walk- und pottingechte schwarze Färbungen übergehen. Gegenüber den negativen Resultaten von Otto N. Witt bei der Diazotierung der 1:2-Aminonaphtholsulfosäuren (Ber. 21, 3475) war ihre Verwendbarkeit zur Darstellung von Azofarbstoffen nicht vorherzusehen.

Zur Darstellung der Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

Beispiel:

Die aus 32 Teilen 1:2-Aminonaphthol-4:6-disulfosäure durch Diazotieren mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineralsäure, vorteilhaft Schwefelsäure, erhaltene Diazoverbindung wird vorsichtig mit Soda neutralisiert und zu einer Lösung von 16 Teilen Dioxynaphthalin (2:7) 100 pCt), 50 Teilen Soda und 8 Teilen Ätznatron in 100 Teilen Wasser zugegeben. Die Kuppelung beginnt alsbald und verläuft vollkommen glatt bei Zimmertemperatur. Man läßt 24 Stunden stehen, wärmt auf 80° C auf, säuert an und fällt den Farbstoff mittelst Kochsalz aus. Er stellt ein rötlichbraunes Pulver dar, das in Wasser mit roter Farbe leicht löslich ist. Auf Wolle färbt er in bläulichroten Tönen, die durch Nachbehandlung mit Chromsalzen auf der Faser in ein außerordentlich echtes Schwarz übergehen.

Ganz ähnliche Produkte entstehen, wenn die 1:2:4:6-Aminonaphtholdisulfosäure des Beispiels durch die 1:2:3:6-Aminonaphtholdisulfosäure oder das 2:7-Dioxynaphthalin des Beispiels durch 2:6-Dioxynaphthalin substituiert werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindungen der 1:2-Aminonaphthol-3:6- und 4:6-disulfosäuren mit 2:6- oder 2:7-Dioxynaphthalin gekuppelt werden.

No. 188645. (K. 27953.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
 IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxyazofarbstoffen.

Vom 31. August 1904.

Ausgelegt den 30. April 1906. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Nach den Angaben der Patentschrift 155083 lassen sich die Diazoverbindungen der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren nur unvollkommen

mit β -Naphthol zu nachchromierbaren Azofarbstoffen verbinden. Nimmt man jedoch die Diazotierung der 1·2-Aminonaphtholmono-

bezw. -disulfosäuren in stark konzentrierter Lösung vor, und versetzt man die so erhaltenen Diazoverbindungen, vorteilhaft, nachdem man sie mit Soda wieder alkalisch gemacht hat, mit einer stark konzentrierten Lösung von β -Naphtholnatrium, so gelingt es namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, die Vereinigung der Komponenten in technisch völlig befriedigender Weise durchzuführen.

Die erhaltenen Farbstoffe besitzen, wie zu erwarten war, als o-Oxyazofarbstoffe in direkter Färbung kein Interesse; sie geben aber bei einer Nachbehandlung mit oxydierenden Chromsalzen auf der Faser violettschwarze bis blauschwarze Färbungen von hervorragender Echtheit. Das Verfahren sei an folgendem typischen Beispiel erläutert:

24 kg 1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure werden mit 60 l Wasser und 35 kg Essigsäure von 50 pCt angerührt und bei etwa 15° durch allmähliches Hinzufügen der berechneten Menge Nitrit in Form konzentrierter wäßriger Lösung diazotiert. Mit fortschreitender Diazotierung geht die Aminonaphtholsulfosäure in Lösung. Diese wird alsdann durch allmähliches Zusetzen von calcinierter Soda schwach alkalisch gemacht und dann mit einer 70° warmen, konzentrierten β -Naphtholnatriumlösung, die 14 kg β -Naphthol enthält, versetzt. Unter Rühren wird auf 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Kupplung gehalten. Nach dem Abkühlen ist der Farbstoff fast völlig abgeschieden, er wird gegebenenfalls nach Versetzen mit Salz filtriert, gepreßt und getrocknet.

Auf Wolle erzeugt er in schwefelsauerem Bade bordeauxrote Nuancen, die durch eine

Nachbehandlung mit Bichromat in ein Violett-schwarz übergehen. Dieses entspricht in seinen Echtheitseigenschaften den höchsten Anforderungen.

Ersetzt man in dem obigen Beispiele die 1·2-Aminonaphtholmonosulfosäure durch die 1·2-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure und verfährt im übrigen wie angegeben, so gewinnt man den entsprechenden Farbstoff, welcher zwei Sulfogruppen enthält. Dieser ist in der Reaktionsflüssigkeit in Lösung enthalten. Um ihn zu isolieren, wird angesäuert und der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden und in der üblichen Weise isoliert. Die mit diesem Produkt auf Wolle durch Nachbehandeln mit Bichromat erzeugte Nuance stellt ein lebhaftes Blauschwarz von hervorragender Echtheit vor. In ähnlicher Weise, wie beschrieben, können auch die Farbstoffe aus den anderen 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren dargestellt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffen aus 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man die 1·2-Aminonaphtholsulfosäure in möglichst wenig Wasser suspendiert, in Gegenwart von Essigsäure diazotiert und hierauf mit einer konzentrierten Lösung von β -Naphtholnatrium in Gegenwart von Soda bei etwa 40° kombiniert.

A. P. 778476 vom 4. Oktober 1904, Elbel (Kalle & Co.).

PATENTANMELDUNG K. 28082.*) KL. 22 a.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe.

Zusatz zum Patent 188645.

Vom 23. September 1904.

Ausgelegt den 24. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des D.R.P. 188645 zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen aus o-Aminonaphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man die 1-Amino-2-naphthol- bzw. 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren in stark konzentrierter Lösung in Gegenwart von Essigsäure diazotiert und hierauf mit sehr

konzentrierten Lösungen von β -Naphthol den Naphtholsulfosäuren 1·5-, 1·6-Dioxynaphthalin, den Dioxynaphthalinsulfosäuren bzw. disulfosäuren in Gegenwart überschüssigen Alkalis kombiniert unter Ausschluß der in der Hauptanmeldung bereits genannten b-Naphtholkombination.

*) Erteilt als D. R. P. 190693, siehe Nachtrag.

PATENTANMELDUNG K. 28436. Kl. 22 a.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Herstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 29. November 1904.

Ausgelegt den 22. November 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von salpetrigsauren Salzen und Zinksalzen vorteilhaft in Gegenwart

von Zinkoxyd bzw. Zinkoxydhydrat auf die o-Aminonaphtholsulfosäuren erhaltliche Reaktionsprodukt auf Resorzin, Dioxynaphthalin, Naphthole oder Naphtholsulfosäuren einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG K. 29300. Kl. 22 a.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 4. April 1905.

Ausgelegt den 30. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Acetyldiaminonaphtholsulfosäuren, die man aus der 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure bzw.

der 1·8-Aminonaphthol-2·4-disulfosäure durch Acetylieren, Nitrosieren und darauffolgende Reduktion erhalten kann, durch Einwirkung von Zinknitrit diazotiert und die erhaltenen Produkte mit β -Naphthol kombiniert.

PATENTANMELDUNG K. 28877. Kl. 8 m.
KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf Wolle.

Vom 7. Februar 1905.

Ausgelegt den 5. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf Wolle, darin bestehend, daß man die Wolle in saurem Bade mit den durch Kombination der 1·2- bzw. 2·1-diazoxyd-

naphthalinsulfosauren Zinksalze und β -Naphthol erhaltlichen Zinksalze der o-Oxyazofarbstoffe färbt und die erhaltenen Färbungen mit oxydierend wirkenden Chromsalzen nachbehandelt.

No. 181714. (G. 20744.) Kl. 22 a. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.

Vom 28. Dezember 1904.

Ausgelegt den 22. Juni 1905. — Erteilt den 21. Januar 1907.

Nach Angaben der Literatur (Berliner Ber. XXVII, 24) wirkt salpetrige Säure auf die Sulfosäuren des 1 : 2-Aminonaphthols unter

Bildung der entsprechenden Chinonsäuren ein. Die salpetrige Säure zeigt also das gleiche Verhalten wie Salpetersäure, d. h. sie wirkt

oxydierend. In der deutschen Patentschrift 155083 wird angegeben, daß beispielsweise die 1:2:4-Aminonaphtholsulfosäure in Gegenwart organischer Säuren diazotiert und die Diazoverbindung mit Resorzin vereinigt werden könne. Tatsächlich verläuft auch hier der Prozeß zu einem großen Teile unter Bildung von Chinonsäure, wie an dem Entweichen roter Dämpfe und der Bildung von Naphthochinon-anil beim Erwärmen einer Probe der Diazotierflüssigkeit mit Anilin festgestellt werden kann, während zum kleinen Teile mit Resorzin ein in Sodalösung mit violetter Farbe löslicher Farbstoff entsteht. Somit ist in diesem Falle die Existenz einer normalen Diazonaphtholsulfosäure noch sehr zweifelhaft.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man durch Einführung von Säureradikalen in die 1:2-Aminonaphtholsulfosäuren zum Ziele kommt. Behandelt man z. B. das basische Natriumsalz der Aminonaphtholsulfosäure 1:2:4 mit der berechneten oder wenig überschüssigen Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur, so findet Acetylierung statt, und zwar scheint die Acetylgruppe entgegen der Erwartung ausschließlich an der Hydroxylgruppe einzugreifen. Versetzt man nämlich die Reaktionsflüssigkeit (falls mit überschüssigem Anhydrid gearbeitet wurde, verwendet man entsprechend mehr Alkali, so daß nach beendeter Acetylierung noch völlige Lösung erhalten bleibt und auf rotes Lackmus eben noch schwach alkalische Reaktion angezeigt wird) mit Mineralsäure und unter Eiskühlung mit Nitrit, bis auch bei längerem Zuwarten Jodpapier noch Reaktion zeigt, so erhält man eine Diazoverbindung, welche sich gelb kristallinisch abscheidet und mit Azokomponenten leicht kuppelt. Ihrem Verhalten nach liegt die o-Acetoxydiazonaphthionsäure vor. Sie kuppelt z. B. mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff, der allmählich, rascher beim Erwärmen infolge der Abspaltung der Acetylgruppe in einen grünblauen Farbstoff übergeht. Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt auch schon beim längeren Stehenlassen der obengenannten Diazoverbindung; denn schon nach Verlauf von einer Stunde zeigt sich, daß eine Probe mit alkalischer β -Naphthollösung nicht sofort und mit roter, sondern viel langsamer mit gelbgrüner, später blau werdender Farbe kuppelt, ein Verhalten, das der o-Diazonaphtholsulfosäure zugesprochen werden muß, welche sich zwar durch große Beständigkeit gegenüber Wärme auszeichnet, aber, wie zu erwarten, sich durch langsames Kupplungsvermögen von der entsprechenden Acetylverbindung unterscheidet. Die Diazonaphtholsulfosäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Man erhält sie bequem in schönen, kleinen, glänzenden Blättchen, wenn

man obengenannte Diazoacetylnaphthalinsulfosäure in ziemlich verdünnter Lösung herstellt, die Abspaltung der Acetylgruppe entweder bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen läßt oder ganz gelinde erwärmt und die klare Lösung mit Kochsalz oder Chlorkalium versetzt. Teilweise und namentlich wenn konzentriert gearbeitet wird, findet die Abscheidung schon ohne Kochsalz statt.

Zur Erläuterung des Verfahrens werden folgende Beispiele gegeben:

Beispiel 1.

23,9 kg 1:2-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden mit 200 l Wasser unter Zusatz von 29 kg Natronlauge von 30 pCt in Lösung gebracht und mittelst 11 kg Essigsäureanhydrid bei Temperaturen unter 0° acetyliert, wobei für gutes Rühren gesorgt werden muß. Nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde gibt man zu der Flüssigkeit, welche neutral oder spurenweise alkalisch reagieren soll, 7 kg festes Natriumnitrit und säuert mit einem Male bei 0 bis 10° C mittelst 30 kg gewöhnlicher Salzsäure an, worauf die Masse sofort ohne irgendwelche Gasentwicklung zu einem gelben kristallinischen Brei erstarrt. Die Diazoverbindung läßt man alsbald zu einer Auflösung von 18 kg β -Naphtholnatrium in überschüssiger verdünnter Sodalösung einfließen. Es bildet sich alsbald ein roter Farbstoff, der beim längeren Rühren oder beim Aufwärmen auf 40 bis 55° C in einen blaugrünen Farbstoff übergeht. Die Isolierung erfolgt in üblicher Weise durch Aussalzen. Das Natronsalz der Farbstoffe löst sich in Wasser mit blauer Farbe, welche auf Zusatz von Säure nach Violetrot umschlägt. Wolle wird in saurem Bade in klaren violetten Tönen angefärbt, welche durch Nachchromieren in tiefes Blauschwarz übergehen.

Beispiel 2.

Die nach Beispiel 1 aus 23,9 kg 1:2-Aminonaphthol-4-sulfosäure dargestellte Diazoverbindung wird mit einer aus 16 kg 1:6-Dioxynaphthalin unter Zusatz von 28 kg Natronlauge zu 30 pCt dargestellten wäßrigen Lösung vereinigt. Es bildet sich zunächst ein violetter Farbstoff, welcher schon nach kurzem Rühren in einen grünblauen Farbstoff übergeht. Behufs dessen Isolierung wird die Kombinationsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz versetzt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle tiefviolett; durch Nachchromierung wird ein grünstichiges Schwarz erzielt.

Beispiel 3.

23,9 kg 1:2-Aminonaphthol-4-sulfosäure werden, wie in Beispiel 1 angegeben, in die

Diazoverbindung aus	Komponente	Lösung in		Färbung auf Wolle	
		Wasser	konz. Schwefelsäure	sauer	nachchromiert
1 : 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	1 : 4-Naphtholsulfosäure	blau	blau	bordeaux	rötlichblau
desgl.	1 : 5-Naphtholsulfosäure	blau	blau	bordeaux	blau
desgl.	2:3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure	rotviolett	blau	klares bordeaux	bläulichschwarz
desgl.	1:8-Dioxynaphthalin-3:6-disulfosäure	rein violettblau	grünblau	reinblau	bläulichgrün
desgl.	m-Oxydiphenylamin	ponceau	violett	violett	violett-schwarz
desgl.	2 : 7-Dioxynaphthalin	violettrot	grünlichblau	violett	schwarz
1-Amino-2 : 7-dioxy-naphthalin-4-sulfosäure	desgl.	karminrot	blau	bordeaux	schwarz
1 : 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	2 : 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure	violett	grünblau	dunkelviolett	grauschwarz
desgl.	2 : 6-Naphtholsulfosäure	blauviolett	blauviolett	bordeaux	blauschwarz
1-Amino-2 : 7-dioxy-naphthalin-4-sulfosäure	β -Naphthol	karminrot	reinblau	bordeaux	schwarz
1 : 2-Aminonaphthol-4 : 6-disulfosäure	desgl.	violett	violettblau	bordeaux	blauschwarz
1 : 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	2 : 7-Naphthylendiamin	karminrot	blau	rotbraun	gelblichbraun
desgl.	2 : 5-Aminonaphthol-7-sulfosäure	rotviolett	grün	klares bordeaux	grauschwarz
desgl.	β -Naphthol	violett	blau	bordeaux	blauschwarz
desgl.	1 : 8-Aminonaphthol-3 : 6-disulfosäure	blau	grün	klares blau	grünlichschwarz
1 : 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	1 : 6-Dioxynaphthalin	violett	blaugrün	bordeaux	grünschwarz
1 : 2-Aminonaphthol-4-sulfosäure	m-Aminophenol	braun	violett	rotbraun	violett-schwarz.

1-Diazo-2-Acetoxy-naphthalin-4-sulfosäure übergeführt und mit einer sodaalkalischen Lösung von 25 kg 1 : 4-Naphtholsulfosäure vereinigt. Es bildet sich zunächst ein rotvioletter Farbstoff, der sich zum großen Teile abscheidet. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen auf 70° wird ein reinblauer Farbstoff erhalten, welcher mit Kochsalz gefällt wird. Er färbt Wolle aus saurem Bade in Bordeauxnuancen, welche beim Chromieren nach Blau umschlagen.

Der analoge Farbstoff aus 1 : 5-Naphtholsulfosäure liefert beim Nachchromieren ein etwas grünstichigeres Blau.

Beispiel 4.

32 kg des sauren Natronsalzes der 1 : 2-Aminonaphthol-4 : 6-disulfosäure werden mittelst 28 kg Natronlauge gelöst bei - 4° C mit 11 kg Essigsäureanhydrid behandelt, hierauf 7 kg Natriumnitrit eingerührt und mit 40 kg Salzsäure angesäuert. Die resultierende gelbe Diazolösung wird sofort mit 14 kg β -Naphthol gelöst in der nötigen Menge Natronlauge unter Zusatz von 40 kg Soda vermischt. Der anfangs bläulichrote Farbstoff geht allmählich, rascher beim Erwärmen auf 40 bis 50° in einen blauen, beim Ansäuern violettrot werdenden

Farbstoff über, welcher durch Aussalzen isoliert wird. Derselbe färbt Wolle in granatroten Tönen, die beim Nachchromieren in Blauschwarz übergehen.

Beispiel 5.

25,7 kg 1-Amino-2:7-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (1 Molekul) werden in Wasser unter Zusatz von etwas mehr als 3 Molekulen Ätznatron gelöst, die Lösung auf etwa -3°C abgekühlt und mittelst zwei Molekulen Essigsäureanhydrid acetyliert. Hierauf vermischt man mit 7 kg Nitrit und säuert mittelst 40 kg konzentrierter Salzsäure an. Die Diazoverbindung scheidet sich aus und wird sofort mit einer alkalischen β -Naphthollösung vermischt. Man erwärmt einige Zeit auf 50°C und salzt aus. Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem

Bade in bordeauxroten Tönen, welche beim Nachchromieren in Schwarz übergehen.

In analoger Weise erfolgt die Darstellung auch von anderen Farbstoffen, deren Eigenschaften aus vorstehender Tabelle (S. 680) ersichtlich sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der im Hydroxyl acylylierten 1:2-Aminonaphtholsulfosäuren mit Aminen und Phenolen kombiniert und darauf die Acylylgruppe abspaltet.

A. P. 797441, 806415 vom 23. Mai 1905. Kroeber und Jagerspacher (Gesellsch. f. chem. Ind.). Fr. P. 351125 vom 4. Januar 1905 und Zusatz vom 10. Mai 1905 (Konvention vom 27. Dezember 1904). E. P. 82 vom 2. Januar 1905.

PATENTANMELDUNG G. 21484. KL. 22 a. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen.

Vom 20. Juni 1905.

Ausgelegt den 8. März 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man diazotierte o-Aminosulfosäuren mit Azokomponenten unter Zusatz von neutralen oder basischen organischen

Verbindungen wie Alkohol, Pyridin oder Anilin kombiniert.

Fr. P. 351125 Zusatz vom 19. Juni 1905. E. P. 7029 vom 23. März 1906.

PATENTANMELDUNG C. 14352. KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 13. Februar 1906.

Zurückgezogen April 1907.

Ausgelegt den 23. August 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren o-Oxymonoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die 1:2-Diazonaphthol-4-sulfosäure bezw. deren Anhydrid in konzen-

trierter Lösung mit m-Oxydiphenylamin kombiniert.

A. P. 839489, E. P. 25847 vom 15. November 1906.

PATENTANMELDUNG C. 14758. Kl. 22 a.
CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Zusatz zur Anmeldung C. 14352.

Vom 16. Juli 1906.

Zurückgezogen April 1907.

Ausgelegt den 12. November 1906.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem durch die Anmeldung C 14352 geschützten Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren o-Oxymonoazofarb-

stoffes, darin bestehend, daß man das daselbst verwendete m-Oxydiphenylamin durch seine Homologen ersetzt.

No. 185277.* (B. 36645.) Kl. 8 m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle.

Vom 11. März 1904.

Ausgelegt den 14. September 1905. — Erteilt den 15. April 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle, darin bestehend, daß man den Disazofarbstoff aus o-o-Diamidophenolsulfosäure und 2 Molekülen β -Naphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säurevioletts (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert.

chromschwarz F und 1,5 kg Alkaliviolett 4 B N) gelöst neben 20 kg Glaubersalz kristallisiert zu, gelbt mit 100 kg der zuvor genetzten Wolle, kocht $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde setzt, nachdem der größte Teil des Farbstoffes aufgezo-gen ist, 3 bis 5 kg Essigsäure auf 1 bis 2 mal in Zwischenräumen von ca. $\frac{1}{4}$ Stunde zu und kocht nach dem letzten Zusatz noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde. Ist sodann das Bad genügend hell ausgezogen, so gibt man ca. $1\frac{1}{2}$ kg chromsaurer Kali gelöst hinzu, kocht noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde verkühlt und spült.

Beschreibung:

Man bestellt das Bad mit ca. 3000 l Wasser, entkalkt dieses mit $\frac{1}{2}$ —2 kg oxalsaurem Ammoniak, setzt die Farbstoffe (2,5 kg Palatin-

An Stelle des im vorstehenden Beispiel verwendeten Alkalivioletts 4 B N können auch Alkaliviolett 6 B, Säureviolett 4 B L, 7 B, Säureviolett B extra, Formylviolett S 4 B Cassella Verwendung finden.

No. 189211. (B. 36694.) Kl. 8 m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle.

Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 30. Oktober 1905. — Erteilt den 5. August 1907.

Im weiteren Verfolge der in dem Patent 185277 auf ein „Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle“ niedergelegten Erfindung hat sich gezeigt, daß die dort be-

schriebene Eigenschaft des Palatinchromschwarz F beim Nachchromieren der Färbungen von Gemischen desselben mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säureviolett licht- und walkechte blaue bzw. blau-

*₁ Im Auszug mitgeteilt; siehe Nachtrag.

schwarze Färbungen auf Wolle zu liefern, sich auch bei dem o-Oxyazofarbstoffe vorfindet, welcher nach den Verfahren des Patentes 156440 und dessen Zusatz 157325 sowie nach dem Patent 160536 aus der Alphanaphthylamin-disulfosäure 1 · 2 · 4 und Betanaphthol erhalten wird.

Da die chromierten Färbungen des Farbstoffes aus Alphanaphthylamin-disulfosäure und Betanaphthol an und für sich schon blauer sind als die mittelst Palatinchromschwarz F erzielten, so erhält man hier schon durch Zusatz von weniger Alkali- bzw. Säureviolett die gewünschten blauen bzw. blauschwarzen Töne.

Beispiel:

Man bestellt das Bad mit etwa 3000 l Wasser, setzt 3,4 kg des nach dem Verfahren des Patentes 156440 dargestellten Farbstoffes aus Alphanaphthylamin-disulfosäure 1 · 2 · 4 und Betanaphthol sowie 0,6 kg Alkaliviolett 4 B N, gelöst, nebst 20 kg Glaubersalz, kristallisiert, zu, geht mit 100 kg der zuvor genetzten Wolle ein, kocht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt 3 bis

5 kg Essigsäure auf ein- bis zweimal in Zwischenräumen von etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zu, kocht nach dem letzten Zusatze noch $\frac{1}{4}$ Stunde und erschöpft das Bad mit Weinsteinpräparat. Sodann gibt man etwa $1\frac{1}{2}$ kg chromsaures Kali, gelöst, hinzu, kocht noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde, verköhlt und spült.

An Stelle des im vorstehenden Beispiele verwendeten Alkalivioletts 4 B N können auch Alkaliviolett 6 B, Säureviolett 4 B L, 7 B, Säureviolett 4 B extra Elberfeld, Formylviolett S 4 B Cassella Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung licht- und walk-echter blauer bzw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle, darin bestehend, daß man den o-Oxyazofarbstoff des Patentes 156440 und dessen Zusatz 157325 sowie des Patentes 160536 aus Alphanaphthylamin-disulfosäure 1 · 2 · 4 und Betanaphthol zusammen mit chrombeständigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säurevioletts (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert.

PATENTANMELDUNG O. 4184. KL. 22 a.

FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffes.

Vom 24. März 1903.

Ausgelegt den 4. Juli 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man zuerst tetrazotiertes Benzidin und 2 Moleküle H-Säure

in mineralaurer Lösung zum Zwischenprodukt vereinigt und dann allmählich mit der zur Bindung der Mineralsäure notwendigen Menge Natriumacetat versetzt.

No. 163321. (C. 11438.) KL. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

Vom 1. Februar 1903.

Ausgelegt den 22. August 1904. — Erteilt den 7. August 1905.

Das Verfahren betrifft die Herstellung wertvoller, Baumwolle direkt färbender Polyazofarbstoffe, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie auf der Faser diazotiert und entwickelt, hervorragend wasch- und lichtechtes Blau von großer Reinheit des Tones liefern.

Die nicht entwickelten Färbungen sind rötlich und matt und besitzen wenig Wert. Die Farbstoffe sind daher wesentlich verschieden von denjenigen des französischen Patentes 312388 bzw. des britischen Patentes 3673/00 und der Patente 121421 und 121867, die gerade um-

gekehrt nur in der direkten Färbung wertvolle blaue Töne färben, beim Diazotieren und Entwickeln aber grüner und stumpfer werden.

Die neuen Farbstoffe werden in folgender Weise gewonnen. Die Diazoverbindung der in der Patentschrift 65997 beschriebenen β -Naphthylamindisulfosäure 2·4·8 wird mit α -Naphthylamin kombiniert, das Produkt weiter diazotiert, mit α -Naphthylaminsulfosäure Cleve vereinigt, abermals diazotiert und mit p-Xylidin oder m-Amido-p-kresoläther kombiniert. Die Farbstoffe färben direkt stumpf violette Nuancen ohne besonderen Wert; werden die Färbungen jedoch mit salpetriger Säure behandelt und dann in bekannter Weise z. B. mit β -Naphthol entwickelt, so verwandelt sich die Farbe in reines bezw. rötliches Indigoblau.

Beispiel:

32,5 kg des Mononatriumsalzes der β -Naphthylamindisulfosäure C werden diazotiert und in die 50° warme Lösung von 18 kg salzsaurem α -Naphthylamin eingetragen. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird abfiltriert in verdünnter Lauge gelöst und durch Zusatz von Salzsäure und Nitrit diazotiert. Die erhaltene Diazoverbindung wird mit der Lösung von

24,5 kg Naphthylaminsulfosäure Cleve vermischt und die freie Mineralsäure durch einen Überschuß von Natriumacetat abgestumpft. Der so erhaltene Farbstoff wird am besten isoliert wieder gelöst und diazotiert. Die Diazoverbindung ist schwer löslich und kann abfiltriert werden. Wird dieselbe mit 12,1 kg p-Xylidin zusammengebracht, so entsteht ein leicht löslicher, trüb violetter Farbstoff, der durch Kochsalz abgeschieden wird.

In analoger Weise wird der Farbstoff aus Amidokresoläther gewonnen, der in den Entwicklungen ein volles, grünliches Indigoblau liefert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche beim Entwickeln mit β -Naphthol auf der Faser blaue Färbungen von besonderer Echtheit und Reinheit liefern, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der β -Naphthylamindisulfosäure 2·4·8 des Patentes 65997 mit α -Naphthylamin kombiniert, diazotiert mit α -Naphthylaminsulfosäure Cleve kombiniert, wieder diazotiert und mit Amidokresoläther oder p-Xylidin vereinigt.

No. 180147. (O. 5010.) KL. 22 a. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Polyazofarbstoffe.

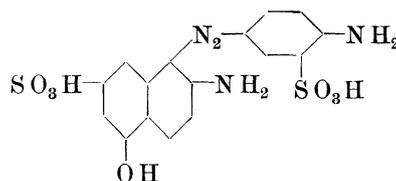
Vom 9. November 1905.

Ausgelegt den 14. Mai 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

In der Patentschrift 126802 sind Disazofarbstoffe beschrieben, welche dadurch entstehen, daß man die durch Einwirkung von Diazoverbindungen in saurer Lösung auf 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure erhaltenen Monoazofarbstoffe in alkalischer Lösung nochmals mit Diazoverbindungen vereinigt. Durch die eigenartige Wirkung der 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure zeichnen sich diese Farbstoffe vorwiegend durch „helle“ Nuancen aus. Farbstoff 41 dieser Patentschrift besitzt die tiefste Nuance, liefert aber nur ein Schwarzviolett.

Es wurde nun gefunden, daß schwarze Farbstoffe entstehen, wenn man Aminoazofarbstoffe aus 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure mit den durch Weiterdiazotieren der Zwischenprodukte aus p-Diaminen mit 2:8:6-Aminonaphtholsäure oder 2:8:3:6-Aminonaphtholdisulfosäure erhaltenen Tetrazoverbindungen zu neuen Zwischenprodukten und diese dann mit den m-Diaminen der Benzolreihe vereinigt.

Die wertvollsten Farbstoffe dieser Gruppe sind diejenigen, welche den Rest der p-Phenylendiaminsulfosäure mit der 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure verbunden enthalten. Man gelangt zu denselben durch Verwendung des Farbstoffes

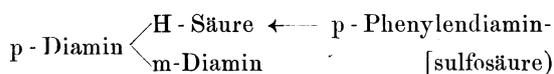


oder indem man entsprechende Acidylamino- oder Nitroazofarbstoffe zur ersten Kombination benutzt und dann im Polyazofarbstoff durch Kochen mit Natronlauge die Acidylaminogruppe verseift oder mit alkalischen Reduktionsmitteln die Nitrogruppe reduziert. Die Gegenwart der

Aminogruppe bewirkt nicht nur eine solche Verbesserung des Egalisierungsvermögens, daß dasselbe den größten Ansprüchen genügt, sondern auch eine Vertiefung der Nuance und Erhöhung der Farbkraft.

Trotz des großen Molekuls ist der Einfluß der Aminogruppe an dieser Stelle ein außerordentlicher. Farbstoffe, welche dieselbe nicht enthalten, bronzieren in tiefen Ausfärbungen so stark, daß ihre technische Verwendung ausgeschlossen ist.

In der Patentschrift 123584 ist schon einmal eine ähnliche Wirkung einer Aminogruppe im Farbstoffmolekul beschrieben worden, doch scheinen die guten Eigenschaften der dort beanspruchten Farbstoffe auch durch die Anwesenheit der Naphthylendiaminsulfosäure bedingt zu sein. Baut man nämlich die analogen Farbstoffe auf, welche an Stelle der Naphthylendiaminsulfosäure ein m-Diamin der Benzolreihe enthalten unter Verwendung von p-Phenylendiaminsulfosäure — damit gleichviel Sulfo- gruppen im Molekul vorhanden sind —, so erhält man mit diesen, also z. B. mit



auf Baumwolle nur ganz schwache, wertlose, graue Nuancen.

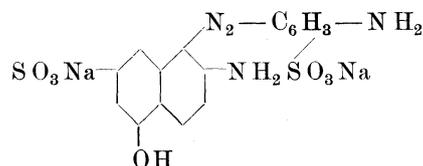
In der Patentschrift 161720 sind Trisazofarbstoffe beschrieben, welche sich durch die eigenartige Verbindung von 2 p-Phenylendiaminresten mit 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure auszeichnen. Deren technischer Wert besteht darin, daß sie beim Entwickeln auf der Faser mit β -Naphthol sehr klare, blaue Nuancen liefern. Die Farbstoffe des vorliegenden Verfahrens liefern durch die gleiche Operation Schwarz.

Abgesehen von den Verschiedenheiten der Konstitution dieser Farbstoffe konnte also aus den Angaben der erwähnten Patentschriften kein Schluß auf die Wirkung der typischen Aminogruppe in den vorliegenden Farbstoffen gezogen werden.

Das Verfahren sei an den folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

7,5 Teile Monoacetyl-p-phenylendiamin werden diazotiert und in alkalischer Lösung mit 11,95 Teilen 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure kombiniert, die Acetylgruppe durch Kochen mit Natronlauge in bekannter Weise verseift und der Monoazofarbstoff nach Ansäuern mit Salzsäure mit 7 Teilen Natriumnitrit in die Tetrazoverbindungen übergeführt. Diese wird nun in alkalischer Lösung mit 24,1 Teilen des Monoazofarbstoffes



kombiniert. Nach Bildung des neuen Zwischenproduktes werden 5,4 Teile m-Phenylendiamin zugegeben und der Farbstoff nach 12 Stunden bis 70° erwärmt, ausgesalzen und fertig gemacht. Er färbt Baumwolle tiefschwarz.

Beispiel 2.

12,2 Teile Dianisidinbase werden mit 28,5 Teilen Salzsäure 20° und 7 Teilen Nitrit tetrazotiert und mit 17,05 Teilen 2:8-Aminonaphthol-3:6-disulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Das entstandene Zwischenprodukt wird nach Ansäuern und Weiterdiazotieren mit 3,5 Teilen Natriumnitrit in die sodaalkalische Lösung des Monoazofarbstoffes einfließen gelassen, welcher durch Kombination der Diazoverbindung aus 11,5 Teilen Monoacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure mit 11,95 Teilen 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung erhalten wurde. Das gebildete neue Zwischenprodukt wird mit 6,5 Teilen m-Toluyldiamin vereinigt und der so erhaltene Farbstoff durch Kochen mit Natronlauge verseift. Er färbt Baumwolle schwarz.

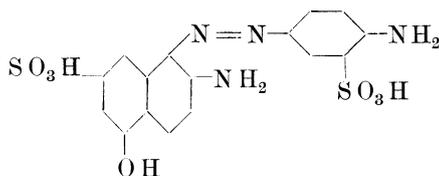
Beispiel 3.

10,6 Teile Tolidin werden mit 28,5 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 6,9 Teilen Natriumnitrit tetrazotiert und mit 11,95 Teilen 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Das Zwischenprodukt wird mit Salzsäure angesäuert und mit 3,5 Teilen Natriumnitrit weiter diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt man einfließen in die sodaalkalische Lösung des aus 10,9 Teilen p-Nitranilin-o-sulfosäure und 11,95 Teilen 2:5:7-Aminonaphtholsulfosäure in saurer Lösung erhaltenen Monoazofarbstoffes. Nach Bildung des Zwischenproduktes fügt man eine Lösung von 5,4 Teilen m-Phenylendiamin hinzu. Zur Reduktion der Nitrogruppe wird auf 50° erwärmt, eine Lösung von 36 Teilen Schwefelnatrium zugegeben und etwa 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gehalten. Dann wird der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er färbt Baumwolle tiefschwarz. Der analoge, aus 12,2 Teilen Dianisidinbase erhaltene Farbstoff liefert auf Baumwolle ein tiefes blauschichtiges Schwarz.

Alle nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe besitzen neben gutem, teilweise vorzüglichem Egalisierungsvermögen eine ausgezeichnete Waschechtheit.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kombination von 1 Mol. der tetrazotierten p-Diamine mit 1 Mol. 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure oder 2:8:6:3-Aminonaphtholdisulfosäure erhaltlichen Zwischenprodukte weiter diazotiert und die erhaltenen Tetrazoverbindungen (gemäß Patentschrift 126802) mit 1 Mol. des Aminoazofarbstoffes der Konstitution



zu neuen Zwischenprodukten und diese wieder mit den m-Diaminen der Benzolreihe vereinigt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man p-Acetdiamine bzw. Nitroamine diazotiert mit 2:8:6-Aminonaphtholsulfosäure bzw. 2:8:6:3-Aminonaphtholdisulfosäure zum Monoazofarbstoff vereinigt, sodann verseift oder reduziert mit 2 Mol. Nitrit tetrazotiert und die erhaltenen Tetrazoverbindungen gemäß Anspruch 1 weiter behandelt.
3. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die fertigen Polyazofarbstoffe, welche im p-Phenylendiaminrest an Stelle der Aminogruppe eine Acidylamino- oder Nitrogruppe enthalten, verseift oder mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt.

E. P. 6189 vom 14. März 1906.

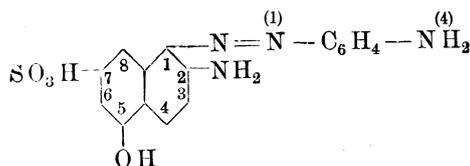
No. 161720. (K. 26376.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

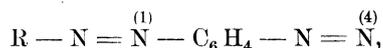
Vom 29. November 1903.

Ausgelegt den 27. Oktober 1904. — Erteilt den 22. Mai 1905.

Durch eigenartige Verbindung zweier p-Phenylendiaminreste mit der 2-Amido-5-naphthol-7-sulfosäure ist es gelungen, substantiv Baumwollfarbstoffe zu erhalten, deren mit β -Naphthol auf der Faser entwickelte Färbungen sehr klare blaue Nuancen und hervorragende Echtheit besitzen. Das Verfahren ist allgemein dadurch charakterisiert, daß man auf den p-Amidobenzolazo-2·5-amidonaphthol-7-sulfosäurefarbstoff von folgender Konstitution:



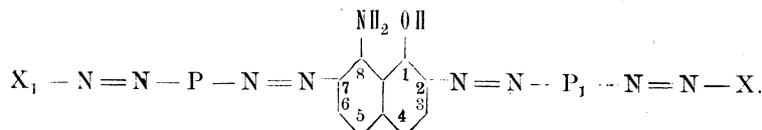
in Gegenwart von Alkalien das von p-Phenylendiamin derivierende Zwischenprodukt folgender allgemeiner Zusammensetzung:



wobei R den Rest eines Phenols, Amins oder Diamins bedeutet einwirken läßt.

Das vorliegende Verfahren ist wesentlich verschieden von dem aus der Patentschrift 117187 bekannten. Bei diesem handelt es sich um „Tetrakisazofarbstoffes“; sie werden erhalten, indem zwei von Paradiaminen abgeleitete Zwischenprodukte mit der 1·8-Amidonaphthol-4- bzw. 5-sulfosäure verbunden werden.

Als Typus gilt:

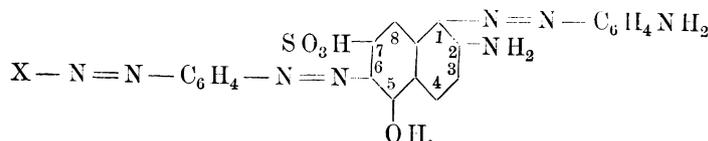


Durch bestimmte Anordnung und Wahl von X und X₁ wird bewirkt, daß direkt tief schwarz färbende Farbstoffe erhalten werden. P und P₁ können beliebige p-Diamine sein.

Im vorliegende Falle handelt es sich nur um „Trisazofarbstoffe“; sie werden dargestellt, indem die 2·5·7-Amidonaphtholsulfosäure

kombiniert wird einerseits mit einem von p-Phenylendiamin durch Verbindung mit einem Phenol oder Amin erhaltenen Zwischenprodukt, andererseits mit einer Diazoverbindung, welche noch eine aktive Amidogruppe enthält.

Als Typus gilt:



Durch diese bestimmte Zusammensetzung wird die Entstehung von Farbstoffen bewirkt, welche auf der Faser mit β -Naphthol entwickelt sehr schöne und echte blaue Nuancen ergeben.

Beispiel:

24,2 kg 2·5·7-Amidonaphtholsulfosäure werden mineralsauer mit einer in der üblichen Weise auf 14 kg p-Nitralin erhaltenen Diazolösung gekuppelt. Das hierbei entstehende Produkt wird alkalisch gemacht und mit 40 kg Schwefelnatrium reduziert, wobei der Farbstoff Amidobenzolazo-2·5·7-amidonaphtholsulfosäure entsteht.

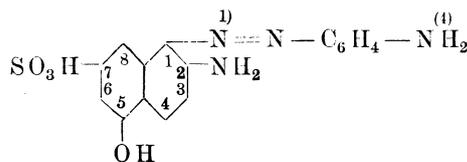
Andererseits werden 25 kg 2·6-naphtholsulfosaures Natron in sodaalkalischer Lösung mit einer aus 15 kg Acet-p-phenylendiamin erhaltenen Diazolösung gekuppelt. Der so gewonnene Azofarbstoff wird mit 5prozentiger Natronlauge eine Stunde gekocht, das verseifte Produkt nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert und mit 7 kg Nitrit diazotiert. Die hierbei erhaltene Diazobenzolazo-2·6-naphtholsulfosäure wird in sodaalkalischer Lösung mit der in der oben beschriebenen Weise dargestellten Amidobenzolazo-2·5·7-amidonaphtholsulfosäure gekuppelt.

Der entsprechende Farbstoff, der an Stelle der 2·6-Naphtholsulfosäure die Clévesche

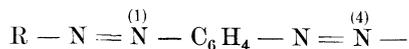
Naphthylamisulfosäure enthält, färbt direkt blauschwarz; mit β -Naphthol entwickelt gibt er grünblaue Nuancen; der Farbstoff mit m-Toluyldiamin färbt direkt schwarz, mit β -Naphthol entwickelt erzielt man Violettblau. Die korrespondierenden Entwicklungen mit Toluyldiamin ergeben sehr echte tiefschwarze Töne.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man auf den Farbstoff



in Gegenwart von Alkalien die Zwischenprodukte folgender allgemeiner Zusammensetzung einwirken läßt:



wobei R den Rest eines Phenols, Amins oder Diamins bedeutet.

PATENTANMELDUNG K. 24886. KL. 22 a.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung grünscharer primärer Disazofarbstoffe.

Vom 11. März 1903.

Versagt Januar 1906.

Ausgelegt den 27. Dezember 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grünscharer primärer Disazofarbstoffe, welche den in der

Aminogruppe unsubstittuierten p-Phenylendiaminrest enthalten, darin bestehend, daß man die aus den Aminonaphtholdisulfosäure K, H

oder der Aminonaphtholsulfosäure S in der üblichen Weise dargestellten primären Disazofarbstoffe, welche nur in dem Aminokern der

Aminonaphtholsulfosäuren den p-Nitranilinrest enthalten, mit schwach alkalischen Reduktionsmitteln bei mäßiger Temperatur behandelt.

PATENTANMELDUNG A. 9323. KL. 22 a.
AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbender Polyazofarbstoffe.

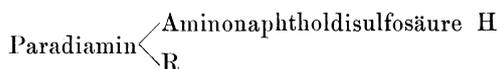
Vom 16. September 1902.

Zurückgezogen Juni 1905.

Ausgelegt den 9. Juli 1903.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbender Polyazofarbstoffe, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen auf solche Tetrazofarbstoffe der allgemeinen Formeln:



einwirken läßt, bei welchen die Kombination mit Aminonaphtholdisulfosäure H in mineral-

saurer Lösung erfolgt war und bei welchen R α - oder β -Naphthylamin oder β -Naphthol bzw. eine Sulfosäure dieser Substanzen bedeutet.

Fr. P. 321626 Zusatz vom 19. September 1902.
E. P. 20375 vom 18. Sept. 1902.

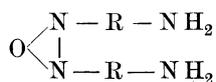
No. 169732. (G. 19255.) KL. 22 a. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe.

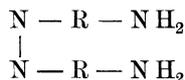
Vom 6. Dezember 1903.

Ausgelegt den 30. Juni 1904. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Es wurde gefunden, daß einfache und gemischte Disazofarbstoffe, welche sich von den Tetrazoverbindungen von Azoxyaminen



bezw. Azoaminen



ableiten, und welche wenigstens 1 Mol. 2·5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure bzw. 2·5-Amidonaphthol-1·7-disulfosäure enthalten, die wertvolle Eigenschaften besitzen, ungebeizte Baumwolle direkt in orange bis roten Tönen anzufärben, welche Färbungen durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β -Naphthol in lebhaft rote, blaurote, bordeaux bis violette Nuancen übergeführt werden können, welche sich durch hervorragende Waschechtheit auszeichnen.

Azoxy- bzw. Azoamine sind schon verschiedentlich zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen verwendet worden. So werden z. B. in der Patentschrift 44045 und deren Zusätzen rote Farbstoffe beschrieben, welche durch Kombination von m-Diamidoazoxybenzol und Homologen mit Naphtholsulfosäuren erhalten werden. Gemäß den Patentschriften 40740, 72391, 72392 werden rotviolette bis blaue Disazofarbstoffe dargestellt durch Kombination von tetrazotiertem p-Diamidoazobenzol und Homologen mit Naphtholsulfosäuren, Naphthylaminsulfosäuren und 2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure (γ). Nach Patentschrift 98970 werden schließlich blaue Farbstoffe durch Kombination von 1:8-Amidonaphthol-3:6-disulfosäure bzw. 1:8-Dioxynaphthalinsulfosäuren mit p-Diamidoazooxybenzol erhalten. Alle diese Farbstoffe besitzen aber lediglich Interesse in direkten Färbungen.

Im Gegensatz hierzu besitzen die mittelst der Farbstoffe vorliegender Erfindung erzeugten direkten Färbungen wenig tinktorielles Interesse. Der technische Wert dieser Farbstoffe beruht

vielmehr auf ihrer Eigenschaft, sich auf der Faser weiter diazotieren und kuppeln zu lassen, wobei insbesondere die mittelst β -Naphthol entwickelten Nuancen von hervorragender Bedeutung sind, da dieselben klare, vorwiegend rote, blaurote und bordeaux Töne darstellen, wie sie mittelst der bisher bekannt gewordenen einfachen und gemischten, von Amidonaphthol-sulfosäuren sich ableitenden Disazofarbstoffen überhaupt nicht erhalten werden konnten. Die entwickelten Färbungen besitzen zudem eine vorzügliche Waschechtheit.

Gegenüber den Farbstoffen der Patentschrift 44045 und dessen Zusätzen zeigen die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Farbstoffe auch eine erheblich bessere Affinität zur vegetabilischen Faser. Diese ist derjenigen der Benzidinfarbstoffe vollkommen ebenbürtig; das Färben kann unter Ausschluß von kaustischem Alkali in gewöhnlicher Weise in kochsalzhaltigem Bad erfolgen.

Die Darstellung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, daß man die Tetrazolverbindung eines Azoxy- bzw. Azoamins in alkalischer Lösung mit 2 Mol. 2 : 5-Amidonaphthol-7-sulfosäure bzw. 2 : 5-Amidonaphthol-1 : 7-disulfosäure vereinigt oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Mol. der genannten Amidonaphtholsulfosäuren und 1 Mol. einer anderen geeigneten Azokomponente kombiniert. Von solchen Komponenten zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe haben sich namentlich Phenol- und Naphtholsulfosäuren bzw. Karbonsäuren, sowie Amidoaldehylacylderivate der Amidonaphtholsulfosäuren als besonders geeignet erwiesen.

Beispiel 1.

22,8 kg m·m-Diamidoazoxybenzol (aus m-Nitranilin dargestellt) werden in Wasser unter Zusatz von 50 kg konzentrierter Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mittelst 14 kg Nitrit diazotiert und die Tetrazolösung in eine sodaalkalische Lösung von 48 kg 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure eingerührt. Die Kombination findet sofort statt. Man erwärmt auf etwa 80°, setzt etwas Kochsalz zu, filtriert, preßt und trocknet. Der Farbstoff bildet ein rotbraunes Pulver, welches sich in Wasser mit oranger Farbe löst. Die direkte Färbung auf ungebeizter Baumwolle ist orange; durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit β -Naphthol wird ein sattes, lebhaftes Bordeaux von vorzüglicher Waschechtheit erhalten.

Beispiel 2.

Die nach Beispiel 1 erhaltene Tetrazolösung aus 22,8 kg m·m-Diamidoazoxybenzol wird mit einer sodaalkalischen Lösung von 64 kg 2 : 5 - Amidonaphthol-1 · 7-disulfosäure

vereinigt und der Farbstoff nach erfolgter Kombination durch Aussalzen usw. isoliert. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren orangen Nuancen, welche beim Diazotieren und Entwickeln mit β -Naphthol klare rote Töne liefern.

Beispiel 3.

32,9 kg Azoxytoluidinchlorhydrat (aus p-Nitro-o-toluidin) werden in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Tetrazolösung mit einer sodaalkalischen Lösung von 32 kg 2 : 5-Amidonaphthol-1 : 7-disulfosäure vermischt. Nach erfolgter Bildung des Zwischenproduktes wird eine neutrale Lösung von 25 kg 1 : 4-naphthol-sulfosaurem Natron zugefügt und der Farbstoff nach mehrstündigem Rühren durch Filtration isoliert. Er färbt ungebeizte Baumwolle in orangeroten Tönen; durch Diazotieren und Entwickeln mit β -Naphthol werden klare, bläulich rote Nuancen erhalten.

Beispiel 4.

12 kg Azotoluidin werden mittelst 7 kg Nitrit und 25 kg Salzsäure diazotiert und die Diazolösung mit einer sodaalkalischen Lösung von 24 kg 2 : 5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure vereinigt. Nach erfolgter Kupplung wird der Farbstoff in üblicher Weise isoliert. Die diazotierte Baumwollfärbung liefert beim Entwickeln mit β -Naphthol ein violettes Bordeaux.

Beispiel 5.

Die aus 22,8 kg m-Azoxyanilin dargestellte Tetrazolösung wird möglichst rasch mit einer sodaalkalischen, eiskalten Lösung von 24 kg 2 : 5 - Amidonaphthol-7-monosulfosäure vereinigt. Nach erfolgter Bildung des Zwischenproduktes läßt man eine neutrale Lösung von 36 kg m-Amidobenzoyl-2 : 5-amidonaphthol-7-monosulfosäure einlaufen. Der in üblicher Weise isolierte Farbstoff liefert beim Entwickeln auf der Faser mit β -Naphthol ein gelbstichigeres Bordeaux als der Farbstoff des Beispiels 1.

Beispiel 6.

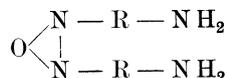
25,6 kg Azoxytoluidin (aus p-Nitro-o-toluidin) werden tetrazotiert; die erhaltene Tetrazolösung wird mit Sodalösung neutralisiert und hierauf eine sodaalkalische Lösung von 32 kg 2 : 5-Amidonaphthol-1 : 7-disulfosäure eingerührt. Nach beendigter Bildung des Zwischenproduktes wird eine neutrale Lösung von 36 kg m - Amidobenzoyl-2 : 5 - amidonaphthol-7-sulfosäure zugefügt und der Farbstoff durch Aufwärmen, Aussalzen und Filtration isoliert. Die in direkter Färbung erhaltenen rotorangen

Nuancen gehen durch Diazotieren und Entwickeln mit β -Naphthol in klare, blaustichige Scharlachtöne über.

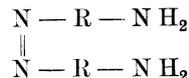
In analoger Weise erfolgt die Darstellung von Disazofarbstoffen unter Verwendung von anderen Azo- und Azoxyaminen. An Stelle der in Beispiel 3 als zweite Komponente verwendeten 1:4-Naphtholsulfosäure können mit demselben Erfolg auch andere α - oder β -Naphtholmono- bzw. disulfosäuren sowie Oxykarbonsäuren, an Stelle der in Beispiel 5 und 6 genannten m-Amidobenzoyl-2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure andere Amidoaldehylacidylamidonaphtholsulfosäuren verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiterdiazotierbarer Polyazofarbstoffe, darin bestehend, daß die Tetrazoverbindung von 1 Mol. eines Azoxyamins vom Typus



bzw. von 1 Mol. eines Azoamins vom Typus



mit 2 Mol. 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure bzw. 2:5-Amidonaphthol-1:7-disulfosäure oder (in beliebiger Reihenfolge) mit 1 Mol. 2:5-Amidonaphthol-7-monosulfosäure bzw. 2:5-Amidonaphthol-1:7-disulfosäure und 1 Mol. einer beliebigen anderen Azokomponente gekuppelt wird.

A. P. 763761 vom 7. Januar 1904. Jedlicka & Schedler (Gesellschaft für chemische Industrie), Fr. P. 337449 vom 3. Dezember 1903.

No. 177178. (F. 20799.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen.

Vom 24. Oktober 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

In dem erloschenen Patent 47301 ist ein Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen beschrieben, welches darin besteht, daß man 1 Molekül der Tetrazoverbindung aus p-Diamino-p-diphenyläthylenäther mit 2 Molekülen eines Amins oder Phenols sowie deren Sulfo- oder Karbonsäuren kombiniert. Irgendwelche praktische Bedeutung haben diese Farbstoffe nicht erlangt, insbesondere wegen ihrer geringen Affinität zur pflanzlichen Faser. Das Patent ist daher schon kurz nach der Erteilung fallen gelassen worden.

Es wurde jetzt gefunden, daß man im Gegensatz zu jenem bekannten Verfahren zu sehr wertvollen Farbstoffen gelangen kann, wenn man an Stelle der dort verwendeten Komponenten die 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure bzw. die 2-Amino-5-naphthol-1:7-disulfosäure verwendet.

Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch ihre vorzügliche Affinität zur Baumwollfaser, ihre lebhafte rote Nuance und gute Säureechtheit aus. Die guten Eigenschaften der Farbstoffe bleiben auch erhalten, wenn man in diesem Verfahren 1 Molekül der genannten Aminonaphtholsulfosäuren durch 1 Molekül einer der übrigen für die Darstellung von Azofarben

gebräuchlichen Komponenten ersetzt. Auch kann man an Stelle der Aminonaphtholsulfosäuren selbst ihre Substitutionsprodukte, wie Acetyl oder Phenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure usw., verwenden.

Beispiel 1.

24,4 Teile p-Diamino-p-diphenyläthylenäther werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung und Rühren in eine sodaalkalische Lösung von 47,8 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure einlaufen gelassen, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß die Reaktion bis zum Schluß alkalisch bleibt. Nach Beendigung der Kuppelung wird angewärmt und der ausgefallene Farbstoff abfiltriert und getrocknet. Derselbe färbt Baumwolle in klaren roten, säureechten Tönen an. Die Färbungen können auf der Faser weiter diazotiert und gekuppelt werden. Mit β -Naphthol erhält man so ein klares Violett.

Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung der 2-Amino-5-naphthol-1:7-disulfosäure oder der in der Aminogruppe sub-

stituierten Derivate dieser Säure oder derjenigen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, wie z. B. 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, 2-Acetylamino-5-naphthol-1·7-disulfosäure oder 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure.

Beispiel 2.

24,4 Teile p-Diamino-p-diphenyläthyläther werden mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die so erhaltene Tetrazoverbindung eine Lösung aus 23,9 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure und einer solchen Menge Soda eingetragen, welche die Reaktion bis zur Beendigung der Kupplung alkalisch erhält. Nach Bildung des Zwischenproduktes wird zu der Reaktionsmasse eine

Lösung von 39,2 Teilen des Natriumsalzes der Äthylchromotropsäure zugefügt und weiter gerührt, bis auch die zweite Kupplung beendet ist. Es wird darauf auf 60° angewärmt und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Derselbe färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen an.

Im obigen Beispiel kann die Äthylchromotropsäure durch 2-Amino-5-naphthol-1·7-disulfosäure, die Substitutionsprodukte dieser Säure bzw. diejenigen der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder durch andere zur Herstellung von Azofarbstoffen geeignete Komponenten ersetzt werden.

In der folgenden Tabelle sind die Färbereigenschaften einer Anzahl der neuen Farbstoffe angegeben.

Farbstoff aus p-p-Diaminodiphenyläthyläther +	färbt ungebeizte Baumwolle
1. 2 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
2. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (sauer kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
3. 2 Mol. des Glycins der 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert).	rot
4. 1 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
5. 1 Mol. 1-Naphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	blautichig rot
6. 1 Mol. 1-Naphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	blautichig rot
7. 1 Mol. 2-Naphthol-6-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
8. 1 Mol. 2-Naphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
9. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	blautichig rot
10. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	bordeaux
11. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 1-Äthoxy-8-naphthol-3·6-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	scharlachrot
12. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
13. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 1·8-Aminonaphthol-4-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	bordeaux
14. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
15. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. Glycin der 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
16. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-1·7-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
17. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2-Acetylamino-5-naphthol-1·7-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
18. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 5·5-Dioxy-7·7-disulfosäure-2·2-dinaphthylamin (alkalisch kombiniert)	bordeaux
19. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. Glycin der 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	blautichig rot
20. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-1·7-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
21. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2-Acetylamino-5-naphthol-1·7-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß 1 Molekül der Tetrazoverbindung aus p-Diamino-p-diphenyläthylenäther kombiniert wird mit 2 Molekülen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder 2-Amino-5-naphthol-1·7-disulfosäure bezw. den in der Aminogruppe substitu-

tierten Derivaten dieser Säuren oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül einer dieser Komponenten und 1 Molekül einer anderen dieser oder beliebiger anderer Komponenten.

Fr. P. 364406 vom 19. März 1906. E. P. 6574 vom 19. März 1906.

No. 178803. (F. 20715.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen.

Vom 1. Oktober 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 22. Oktober 1906.

Es wurde gefunden, daß der durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzol auf Hydrochinon und Reduktion des so entstehenden Dinitrodiphenyläthers erhaltliche, bisher noch unbekannte Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther der Zusammensetzung:



sich in vorzüglicher Weise zur Herstellung von direkt färbenden Baumwollfarbstoffen eignet.

Das durch Einwirkung von p-Nitrochlorbenzol auf trockenes Hydrochinonkalium und nachfolgende Reduktion des Dinitrokörpers erhaltliche neue Produkt bildet aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die in heißem Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Das salzsaure Salz bildet lange farblose Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen und aus dieser Lösung durch konzentrierte Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Als besonders wertvoll erwiesen sich die mit Hilfe der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure hergestellten Farbstoffe. Beim Kuppeln der Tetrazoverbindung des Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläthers mit 2 Molekülen dieser Säure entsteht ein Farbstoff, der sich durch seine vorzügliche Affinität zur Baumwollfaser, seine lebhaft rote Nuance und gute Säureechtheit auszeichnet. Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften werden auch erhalten, wenn man in diesem Verfahren ein Molekül der genannten Aminonaphtholsulfosäure durch ein Molekül einer der übrigen für die Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Komponenten ersetzt. An Stelle der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure selbst können auch ihre Substitutionsprodukte, wie z. B. die Acetyl- oder Phenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure, verwendet werden.

Beispiel 1.

294 Teile Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther werden in salzsaurer Lösung in üblicher Weise mit 140 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die so erhaltene Tetrazoverbindung in sodaalkalischer Lösung mit 480 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure gekuppelt. Der gebildete, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Farbstoff wird nach mehrstündigem Rühren abfiltriert und getrocknet. Er färbt Baumwolle aus kochendem Bade in sehr lebhaften scharlachroten Tönen an, die sich durch gute Säureechtheit auszeichnen. Die Affinität des Farbstoffes zur Faser ist so groß, daß das Bad fast erschöpft wird.

Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung der Substitutionsprodukte der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure.

Beispiel 2.

294 Teile Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther werden in salzsaurer Lösung in üblicher Weise mit 140 Teilen Natriumnitrit diazotiert und in die so erhaltene Tetrazoverbindung eine Lösung von 247 Teilen des Natriumsalzes der 2-Naphthol-7-sulfosäure und einer solchen Menge Soda eingetragen, welche die Reaktion bis zur Beendigung oder Kuppelung alkalisch erhält. Nach Bildung des Zwischenproduktes wird zu der Reaktionsmasse eine Lösung von 239 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure in der nötigen Menge Soda zugefügt und weiter gerührt, bis auch die zweite Kuppelung beendet ist. Der so erhaltliche Farbstoff färbt Baumwolle in roten Tönen an.

Im obigen Beispiel kann die 2-Naphthol-7-sulfosäure durch die Substitutionsprodukte der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, durch die

2-Amino-5-naphthol-1·7-disulfosäure oder durch andere zur Herstellung von Azofarbstoffen geeignete Komponenten ersetzt werden.

In der folgenden Tabelle sind die Farbeigenschaften einer Anzahl der neuen Farbstoffe angegeben:

Farbstoff aus Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther +	färbt ungebeizte Baumwolle
1. 2 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	scharlach
2. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (sauer kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	scharlach
3. 1 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
4. 1 Mol. 2-Naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
5. 1 Mol. 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
6. 1 Mol. 2-Acetylamino-8-naphthol-6-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
7. 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
8. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. des Glycins der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	gelbstichig rot
9. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2-Amino-5-naphthol-1·7-disulfosäure (alkalisch kombiniert)	scharlach
10. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2·5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	scharlach
11. 1 Mol. 2·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 5·5-Dioxy-7·7-disulfosäure-2·2-dinaphthylamin (alkalisch kombiniert)	blaustichig rot
12. 1 Mol. 2-Acetylamino-8-naphthol-6-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. 2-Phenylamino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot
13. 1 Mol. 2-Acetylamino-8-naphthol-6-sulfosäure (alkalisch kombiniert) + 1 Mol. des Glycins der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (alkalisch kombiniert)	rot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß ein Molekül der Tetrazoverbindung aus Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther kombiniert wird mit 2 Molekülen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure oder den Substitutions-

produkten dieser Säure, oder in beliebiger Reihenfolge mit 1 Molekül einer dieser Komponenten und 1 Molekül einer anderen dieser oder beliebiger anderer Komponenten.

Fr. P. 365582 vom 25. April 1906. E. P. 9695 vom 25. April 1906.

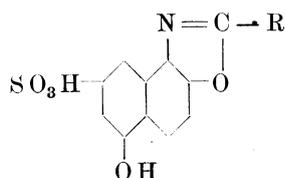
No. 165102. (F. 18581.) KL. 22a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Vom 26. Februar 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Es wurde gefunden, daß man aus den Naphthoxazoxylsulfosäuren der allgemeinen Formel:



in der R Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, durch Kombination mit Diazoverbindungen wertvolle Farbstoffe erhalten kann, die sich durch ihre klaren Nuancen auf Wolle und Baumwolle und ihre Echtheit gegen Säuren, Alkalien und Licht auszeichnen.

Die oben erwähnten Naphthoxazole werden z. B. dargestellt durch die Einwirkung von Säureanhydriden oder -chloriden auf die 1-

Amido-2·5-dioxynaphthalin-7-sulfosäure. Die Darstellung der Azofarbstoffe erfolgt nach den üblichen Methoden.

Beispiel 1.

Die aus 2·5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure durch Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung erhaltene Nitrosoverbindung wird mit Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinkstaub reduziert, die ausgeschiedene Amidodioxynaphthalinsulfosäure wird abfiltriert und durch Auflösen mit Soda und heißem Wasser, schnelle Filtration der Lösung und Wiederausfällen aus dem Filtrate gereinigt. Diese Säure, die im trockenen Zustande ein farbloses Pulver bildet, und deren alkalische Lösung an der Luft rasch Sauerstoff unter Violettfärbung aufnimmt, wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf das unveränderte Anhydrid und die Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand ist farblos in überschüssiger Soda löslich. Aus der Lösung wird durch Salzsäure die μ -Methyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure abgeschieden, die beim Kochen mit Säuren keine Veränderung mehr erleidet. Sie vereinigt sich in alkalischer Lösung mit den einfachen Diazoverbindungen der Benzolreihe zu klaren roten Farbstoffen, die Wolle und Baumwolle anfärben. Mit Diazophenoläthern, Diazonaphthalinen und Diazoacetanilid werden blaurote Produkte erhalten.

30 Teile der μ -Methyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure werden z. B. in 30 Teilen Soda und Wasser gelöst, in dieser Lösung mit einer Diazolösung aus 9,3 Teilen Anilin vereinigt und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert. Er färbt Wolle und Baumwolle orange-rot. Der Farbstoff aus Benzidin und 2 Mol. der μ -Methyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure färbt Baumwolle violett, derjenige aus Benzidin und 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. dieser Säure rot.

Beispiel 2.

40 Teile der nach Beispiel 1 dargestellten Amidodioxynaphthalinsulfosäure werden mit Soda in etwa 800 Teilen Wasser von 40 bis 50° neutral bis schwach sauer aufgelöst und unter gutem Rühren mit 30 Teilen fein pulverisiertem m-Nitrobenzoylchlorid und abwechselnd mit etwas Soda allmählich versetzt, so daß die Reaktion der Flüssigkeit immer schwach sauer bleibt. Wenn eine herausgenommene Probe sich durch Sodazusatz an der Luft nicht mehr violett färbt, ist die Reaktion beendet. Man kocht auf, macht mit Salzsäure mineralsauer, kocht kurze Zeit, läßt

erkalten und filtriert die ausgeschiedene μ -Nitrophenyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure ab. Diese Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu klaren Farbstoffen, die etwas röter bezw. blauer färben als die entsprechenden Produkte aus der in Beispiel 1 genannten Methylnaphthoxazoloxysulfosäure.

So färben z. B. die Farbstoffe aus Tolidin oder Dianisidin und 2 Mol. dieser Säure ungebeizte Baumwolle blaustichig violett. Beim Behandeln mit reduzierenden Agentien geht die μ -Nitrophenyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure in die entsprechende Amidoverbindung über, für deren Darstellung folgendes Beispiel diene:

Beispiel 3.

Die gemäß Beispiel 2 erhaltene Nitrosäure wird neutral aufgelöst und unter fortwährendem Rühren in ein kochendes Gemisch von 100 Teilen Eisenpulver, 500 Teilen Wasser und 3 Teilen Schwefelsäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch soll immer schwach sauer bleiben, was durch Zusatz von Schwefelsäure erreicht wird. Nach dreistündigem Kochen wird alkalisch gemacht, abfiltriert und aus dem Filtrate die μ -Amidophenyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure als Natronsalz mit Kochsalz abgeschieden.

Wird diese Säure in bekannter Weise mit Diazoverbindungen vereinigt, so entstehen klare rote bis violette bis blaue Farbstoffe, die die Baumwolle direkt anfärben und auf der Faser durch aufeinander folgende Behandlung mit salpetriger Säure und β -Naphthol in waschechte und lichtechte, klare, rote bis blaue Farbstoffe übergehen.

Der Farbstoff, erhalten durch Kuppeln des Zwischenproduktes aus Tolidin und 1 Mol. der μ -Amidophenyl-1·2-naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure mit 1 Mol. 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure färbt die Baumwolle blau, derjenige aus der diazotierten Amidoazoverbindung, die aus Diazobenzolchlorid und 1-Naphthylamin-7-sulfosäure entsteht, und der oben erwähnten Amidophenylloxazoloxysulfosäure färbt violettblau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die 1·2-Naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure oder deren heterozyklischen Ringe am Kohlenstoff substituierten Derivate mit Diazokörpern kombiniert.

E. P. 1675 vom 27. Januar 1905. Fr. P. 358273 vom 25. Januar 1905.

No. 166903. (F. 18927.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

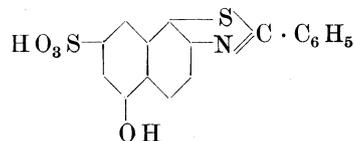
Vom 2. Juni 1904.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Im Patent 165126*), Klasse 12 ist eine neue Klasse von Sulfosäuren der Thiazolreihe beschrieben, welche durch Einwirkung von Alkali-polysulfiden auf die Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und den Sulfosäuren aromatischer Amine erhältlich sind. Es wurde nun gefunden, daß die aus den Amidonaphtholsulfosäuren dargestellten Thiazolsulfosäuren die Eigenschaft besitzen, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen kombinieren zu lassen, welche sich durch besondere Affinität zur Baumwollfaser, sowie durch Schönheit und Echtheit der Nuancen auszeichnen.

Beispiel 1.

35,7 kg der aus der Benzylidenverbindung der 2·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure erhältlichen Thiazolsulfosäure:



werden unter Zusatz von 15,6 kg Soda in Wasser gelöst und in der Kälte mit der aus 9,3 kg Anilin hergestellten Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt. Die Kuppelung ist nach kurzer Zeit beendet, worauf der gebildete Farbstoff nach vollständigem Aussalzen isoliert wird.

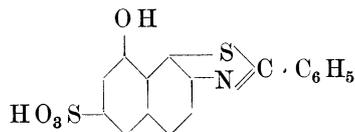
Er färbt Baumwolle aus sodaalkalischem Bade in lebhaften scharlachroten Tönen an, die sich durch Echtheit gegen Säuren auszeichnen.

Farbstoff aus:		färbt Baumwolle	diazotiert und mit β -Naphthol entwickelt
1.	Anilin	scharlachrot	
2.	o-Toluidin	rot	
3.	Xylidin	blaustichigrot	
4.	o-Anisidin	stark blaustichigrot	
5.	Anilin	gelbstichigrot	gelber
6.	o-Toluidin	rot	gelbrot
7.	Xylidin	blaustichigrot	rot
8.	o-Anisidin	blaurot	rot
9.	Anilin	gelbstichigrot	blaurot
10.	Xylidin	blaustichigrot	blaurot
11.	Anilin	rot	
12.	Xylidin	blaustichigrot	
13.	o-Toluidin	blaustichigrot	rot
14.	o-Anisidin	blaurot	rot
15.	Anilin	rot	gelbstichigrot
16.	β -Naphthylamin	bordeaux	blaurot.

*) S. 186.

Beispiel 2.

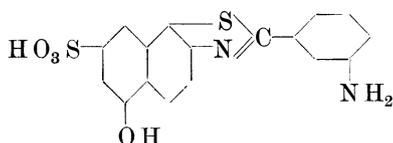
35,7 kg der aus der Benzylidenverbindung der 2·8-Amidonaphthol-6-sulfosäure erhaltlichen Thiazolverbindung der Formel:



werden unter Zusatz von 15,6 kg Soda gelöst und mit der aus 12,1 kg m-Xylidin in üblicher Weise hergestellten Diazoverbindung gekuppelt. Der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle in blautichigroten Tönen an.

Beispiel 3.

37,2 kg der aus dem Kondensationsprodukt von m-Nitrobenzaldehyd und 2·5-Amidonaphthol-7-sulfosäure erhaltlichen Oxynaphthoamidophenylthiazolsulfosäure der Formel:



werden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit der aus 12,3 kg o-Anisidin hergestellten Diazoverbindung vereinigt.

Der Farbstoff färbt Baumwolle in klaren blautichigroten Tönen an. Durch Diazotieren der Färbung auf der Faser und nachträgliches Entwickeln mit β -Naphthol wird die Nuance wesentlich vertieft und gelbstichiger und zugleich eine hohe Waschechtheit der Färbung erzielt.

In der vorstehenden Tabelle (S. 695) sind die Nuancen einiger Vertreter der neuen Farbstoffklasse angeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die nach dem Patent 165126 durch Einwirkung von Alkalipolysulfiden auf die Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und Amidonaphtholsulfosäuren erhaltlichen Oxysulfosäuren der Thiazolreihe mit Diazoverbindungen kuppelt.

A. P. 794568 vom 28. März 1905, Thauß (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) Farbstoffe aus Diazoverbindungen und m-Aminobenzenthio-2·5-aminonaphtholthiosulfosäure. Fr. P. 355046 vom 21. März 1905. E. P. 27843 vom 20. Dezember 1904.

No. 172319. (F. 18581.) Kl. 22a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

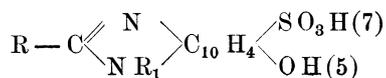
Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Vom 26. Februar 1904.

Ausgelegt den 25. April 1905. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Imidazolderivaten haben bislang nur die Amidobenzimidazole Verwendung gefunden, die diazotiert und mit Naphtholen oder Aminen vereinigt wurden. Die erhaltenen Produkte haben eine technische Bedeutung nicht erlangt. (Lellmann und Hailer, Ber. 26, 2759. Lellmann und Ebel, Ber. 28, 1127. Muttelet, Ann. Chim. Phys. (7) 14, 391. Pinnow und Wiskott, Ber. 32, 900.) Das Imidazol (Glyoxalin) selbst bildet mit Diazoverbindungen nur unbeständige und technisch wertlose Diazoamidoverbindungen (Ann. 235, S. 233 und Ann. 271, S. 28).

Es wurde nun gefunden, daß aus den Oxy-Naphthimidazolen von der allgemeinen Formel:



in der R und R₁ Wasserstoff oder ein aliphatisches oder aromatisches Radikal bedeutet, durch Kombination mit Diazoverbindungen wertvolle Farbstoffe erhalten werden, die sich durch ihre klaren gelbroten bis blauroten Nuancen und ihre Echtheit gegen Säuren, Alkalien und Licht auszeichnen. Diese Oxynaphthimidazole können in üblicher Weise erhalten werden durch Einwirkung von Aldehyden oder äquimolekularen Mischungen von Aldehyden und Ketonen, von Säureanhydriden oder -chloriden auf die 1·2-Naphthylendiamin-5-oxy-7-sulfosäure. Bei Verwendung der Säureanhydride und -chloride werden die zunächst gebildeten Acidylverbindungen mit Säuren erhitzt, wobei Ringschließung eintritt. Die Darstellung der Azofarbstoffe erfolgt nach den üblichen Methoden.

Folgende Beispiele mögen zur näheren Erläuterung dienen:

Beispiel 1.

5,8 Teile des Chlorhydrates der 1·2-Diamido-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure (erhalten aus dem durch Kuppeln in salzsaurer Lösung gebildeten Farbstoff aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und 2·5·7-Amidonaphtholsulfosäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure) werden in 200 Teilen Wasser und etwa 2 Teilen Soda neutral gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 2,5 Teilen Essigsäureanhydrid langsam unter gutem Umrühren versetzt. Man hält die Reaktion der Flüssigkeit durch Sodazugabe neutral. Nach kurzem Rühren zeigt eine herausgenommene Probe beim Versetzen mit Salzsäure und Nitrit keine Färbung mehr. Man macht mit Salzsäure oder Schwefelsäure deutlich mineral-sauer und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Alsbald scheidet sich die μ -Methyl-1·2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure aus, die abfiltriert und ausgewaschen wird.

Eine 2,8 Teilen trockener Säure entsprechende Menge der Paste wird mit 4 Teilen Soda in 100 Teilen Wasser gelöst; die Lösung wird mit Eis auf 0° abgekühlt und mit einer in bekannter Weise aus 1,5 Teilen p-Amidoacetanilid und 0,7 Teilen Nitrit bereiteten Lösung von p-Diazoacetanilid versetzt. Der Farbstoff ist sofort fertig. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle blaustichig rote Nuancen. Zur Isolierung wärmt man auf 70° an, fügt etwas Salz dazu, preßt ab und trocknet. Durch Kochen mit Natronlauge läßt sich die Acetylgruppe abspalten, der Farbstoff färbt dann blauer und läßt sich auf der Faser diazotieren und kuppeln. An Stelle des Acetyl-p-phenylen-diamins kann man andere diazotierbare Amine verwenden. Anilin, Toluidin geben gelbstichig rote, Xylidin, β -Naphthylamin und m-Phenylenoxaminsäure rote, Dehydrothiolutidin und α -Naphthylamin blaurote Farbstoffe.

Verwendet man in Beispiel 1 anstatt Essigsäureanhydrid Benzoylchlorid, so erhält man die μ -Phenyl-1·2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure, die im allgemeinen etwas blauere Farbstoffe liefert. Die Farbstoffe aus Anilin und m-Amidobenzoessäure färben Baumwolle in gelblich roten Tönen an. Diejenigen aus o-Toluidin und Xylidin liefern rote, die aus Acetyl-p-phenylen-diamin und β -Naphthylamin blaustichig rote, die aus α -Naphthylamin und dessen Sulfosäuren bordeauxrote und die aus Benzidin und Dianisidin fast blaue Nuancen.

Beispiel 2.

Verwendet man an Stelle des Essigsäureanhydrids im Beispiel 1·4 Teile m-Nitrobenzoylchlorid, so erhält man in gleicher Weise die μ -m-Nitrophenyl-1·2-naphthimid-

azol-5-oxy-7-sulfosäure. 4 Teile derselben werden mit 100 Teilen Wasser und 4 Teilen Soda gelöst, die Lösung wird mit einer aus 0,93 Teilen Anilin und 0,7 Teilen Nitrit bereiteten Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt und der sofort gebildete Farbstoff durch Anwärmen, Aussalzen und Abpressen isoliert. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle klare rote Töne.

Der entsprechende Farbstoff aus o-Toluidin färbt ebenfalls rot. Bei Verwendung von m-Xylidin oder Anisidin werden klare blaurote, aus α -Naphthylamin oder dessen Sulfosäuren oder Dehydrothiolutidinsulfosäure bordeauxrote, aus Benzidin oder Dianisidin blaue Farbstoffe erhalten.

Die μ -m-Nitrophenyl-1·2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure läßt sich durch Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, oder durch Eintragen in ein kochendes Gemisch von Eisenpulver, Wasser und etwas Säure glatt zur Amidoverbindung reduzieren, die sich in derselben Weise wie die Nitroverbindung mit Diazobenzolchlorid zu einem Monoazofarbstoff kombinieren läßt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle rot an und läßt sich auf der Faser diazotieren und mit Phenolen oder Aminen vereinigen. Mit β -Naphthol wird so z. B. ein waschechtes Rot erhalten. Derselbe Monoazofarbstoff läßt sich durch Reduktion des obengenannten Nitrofarbstoffs mit Schwefelalkalien oder durch Verwendung von Acetylamidobenzoylchlorid und nachheriges Abspalten der Acetylgruppe erhalten. Beim Ersatz des m-Nitrobenzoylchlorids durch o- oder p-Nitrobenzoylchlorid resultieren ganz ähnliche Produkte. Wendet man an Stelle des Anilins dessen Homologe oder Amidophenole, deren Äther, α - oder β -Naphthylamin, Acetyldiamine, Amidobenzoessäure, Sulfanilsäure, Nitraniline, Chloraniline usw. an, so entstehen gleichfalls klare rote Farbstoffe von mehr oder weniger Blaustich.

Beispiel 3.

4,2 Teile der 1·2-Diamido-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure werden mit 4 Teilen Natriumacetat in 500 Teilen Wasser bei 30° unter Zusatz von Soda bis zur Neutralität gelöst. Hierzu gibt man 2,5 Teile gepulvertes Phthalsäureanhydrid und läßt 2 bis 3 Stunden rühren. Nach dieser Zeit zeigt eine Probe beim Versetzen mit Salzsäure und Nitrit keine Färbung mehr. Man macht mineral-sauer, kocht 1/2 Stunde, läßt erkalten, filtriert die ausgeschiedene Säure ab, löst dieselbe in Soda und fällt mit Kochsalz wieder aus. Die so erhaltene μ -Carboxyphenyl-1·2-naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure gibt z. B. beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid einen roten Farbstoff.

An Stelle der einfachen Diazoverbindungen lassen sich auch diazotierte Amidoazoverbindungen, wie Amidoazobenzol usw., als Anfangskomponenten verwenden. Auch kann man statt eines Molekuls einer Monodiazoverbindung $\frac{1}{2}$ Molekul einer Tetrazoverbindung oder 1 Molekul eines Zwischenprodukts aus einer Tetrazoverbindung und einer anderen Farbstoffkomponente verwenden. Bei Benutzung solcher Tetrazoverbindungen gehen die Nuancen der gebildeten Farbstoffe stärker nach Blau.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man 1·2-Naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure oder deren im heterocyclischen Ringe substituierte Derivate mit Diazokörpern kombiniert.

A. P. 792600 vom 18. Februar 1905, K. Krekelen und A. Blank (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Kombination von Diazoverbindungen (o-Toluidin) mit m-Aminophenyl-naphthimidazoloxysulfosäure. E. P. 1675 vom 27. Januar 1905. Fr. P. 353273 vom 25. Januar 1905.

No. 175666. (C. 13723.) Kl. 22 a.

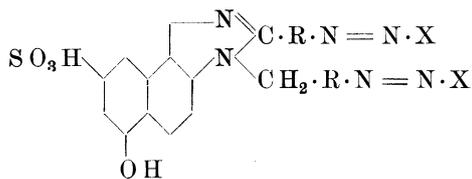
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

Vom 20. Juni 1905.

Ausgelegt den 30. April 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß ein Molekul 1·2-Diamino-5-oxy-7-sulfosäure sich in saurer Lösung mit 2 Molekulen eines die Aldehydgruppe enthaltenen Monoazofarbstoffs zu einem Disazofarbstoffe des Oxynaphthimidazols der Formel



vereinigen läßt (wobei R = ein aromatisches Radikal, X den Rest eines Phenols oder Amins bedeutet). Diese Disazofarbstoffe sind imstande, sich in alkalischer Lösung mit einem Molekul einer Diazoverbindung zu vereinigen. Die so entstehenden Farbstoffe sind je nach der Wahl der Komponenten von gelbroter bis blauroter Nuance, färben ungebeizte Baumwolle direkt in alkalischem Bade und die damit erhaltenen Färbungen zeigen vorzügliche Wasch- und Lichtechtheit und hervorragende Säureechtheit. Die technisch wichtigsten Produkte erhält man nach den bisherigen Untersuchungen bei Anwendung der Monoazofarbstoffe aus m-Diazobenzaldehyd und Naphtholsulfosäuren.

Die Kondensation des Aldehydazofarbstoffs mit der 1·2-Diamino-5-oxy-7-sulfosäure erfolgt schon beim gleichzeitigen Erwärmen der beiden Komponenten in essigsaurer Lösung; um die Ringbildung zu vollenden wird zweckmäßigerweise dann noch eine halbe Stunde in mineral-saurer Lösung gekocht. Das Kondensationsprodukt wird in alkalischer Lösung in

üblicher Weise mit der Diazoverbindung gekuppelt.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert: 12,1 kg m-Aminobenzaldehyd werden in üblicher Weise mit 35 kg Salzsäure von 20° Bé. und 7,1 kg Nitrit diazotiert. Die Diazolösung fließt zu der auf 0° abgekühlten Lösung von 25 kg 2·6-naphtholsulfosäurem Natrium, die mit 30 kg Soda versetzt ist. Der durch Aussalzen abgeschiedene und von der Lösung abfiltrierte Farbstoff wird in etwa 2000 l heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von 12,7 kg Diaminonaphtholsulfosäure, die mit Acetat in Lösung gebracht ist, erfolgt sofort Abscheidung eines blautüchlig roten Farbstoffs. Nach halbstündigem Kochen wird stark salzsauer eingestellt und noch eine halbe Stunde gekocht. Die Ausscheidung wird dann körnig und leicht filtrierbar. Das Produkt wird abfiltriert, im Filtrat ist keine Diaminonaphtholsulfosäure mehr nachweisbar. Durch Waschen mit Salzwasser von 3° Bé. wird das Produkt von freier Mineralsäure befreit, dann wird es mit etwa 1200 l Wasser und 20 kg Soda in Lösung gebracht. Zu der auf 0° gekühlten Lösung fließt die in üblicher Weise aus 4,65 kg Anilin dargestellte Diazoverbindung, worauf die Kupplung schnell erfolgt. Sobald die Diazoverbindung verschwunden ist, wird angewärmt und der Farbstoff durch Kochsalz ausgeschieden. Er stellt in trockenem Zustande ein rotes Pulver dar, das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in schönen gelbstichigen scharlachroten Tönen färbt.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Anilin durch seine Homologen, Halogenderivate,

β -Naphthylamin, Aminophenoläther, Aminokresoläther, p-Aminoacetanilid usw., so werden wesentlich blaustichigere Farbstoffe erhalten; ebenso kann man die 2·6-Naphtholsulfosäure durch andere Naphtholsulfosäuren ersetzen,

wodurch ebenfalls die Nuance entsprechend verändert wird.

Die Eigenschaften einiger wichtigeren Kombinationen ergeben sich aus folgender Tabelle.

Kondensationsprodukt aus 1 Molekül 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure und 2 Molekülen Azofarbstoff aus:

m-Aminobenzaldehyd und	Gekuppelt mit diazotiertem	Nuance
1·4-Naphtholsulfosäure	Anilin	blaurot
desgl.	Acet-p-phenylendiamin	sehr blaustichig rot
desgl.	β -Naphthylamin	desgl.
desgl.	α -Naphthylamin	desgl.
1·5-Naphtholsulfosäure	Anilin	gelbrot
desgl.	p-Toluidin	blaurot
2·6-Naphtholsulfosäure	Anilin	gelbrot
desgl.	o-Chloranilin	rot
desgl.	p-Toluidin	blaurot
2·7-Naphtholsulfosäure	Anilin	rot

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Kondensationsprodukte aus einem Molekül 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure mit zwei Molekülen solcher Monoazofarbstoffe, die aus m-Diazobenzaldehyd und Naphtholsulfosäuren

entstehen, in molekularem Verhältnis mit Diazokörpern verbindet.

Fr. P. 361590 vom 28. Juni 1905. A. P. 807119 vom 21. August 1905, Klingemann und Kalscher (L. Cassella & Co.). E. P. 8908 vom 27. April 1905.

PATENTANMELDUNG C. 14045. KL. 22 a.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen.

Zusatz zum Patente 175666.

Vom 29. Oktober 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des D. R. P. 175666 zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus einem Mol. 1·2-Diamino-5-naphthol-7-sulfosäure und einem Mol. m-Aminobenzaldehyd bei Gegenwart von Bisulfit und einem Mol. eines Monoazofarbstoffes

aus Diazobenzaldehyd und einer Naphtholsulfosäure erhältlichen Kondensationsprodukte in molekularem Verhältnis mit Diazokörpern verbindet.

Fr. P. 361590. Zusatz vom 21. November 1905. E. P. 5245 vom 3. März 1906.

No. 170477. (A. 11604.) KL. 22f.

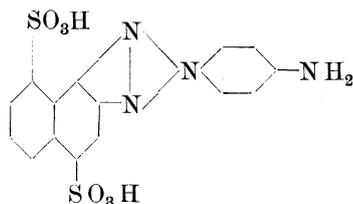
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

Vom 18. Oktober 1904.

Ausgelegt den 9. April 1906. Erteilt den 2. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß der Azofarbstoff, welcher durch Kuppelung der Diazoverbindung aus p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-4·8-disulfosäure



mit β -Naphthol entsteht, sich zur Darstellung wertvoller roter Farblacke eignet. Die Herstellung der Lacke aus diesem Farbstoff erfolgt nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden.

Der diesen Lacken zugrunde liegende Azofarbstoff wird in folgender Weise erhalten. p-Nitranilin wird mit der 1·4·8-Naphthylamindisulfosäure in saurer oder alkalischer Lösung gekuppelt und der erhaltene Farbstoff durch Oxydation in die Triazolverbindung übergeführt. Wird in letzterer die Nitrogruppe mit sauren oder alkalischen Reduktionsmitteln reduziert und die erhaltene Aminoverbindung in üblicher Weise diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt, so entsteht der gewünschte Azofarbstoff.

Beispiel:

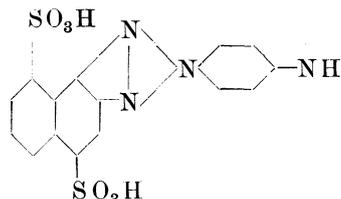
100 Teile einer etwa 20 prozentigen Paste des Farbstoffes, welcher aus der Diazoverbindung der p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-4·8-disulfosäure durch Kuppelung mit β -Naphthol entsteht, werden mit etwa 1000 Teilen Wasser verrührt und auf etwa 80° erwärmt; darauf setzt man unter gutem Rühren eine

Lösung von 40 bis 50 Teilen Chlorbaryum zu. Nachdem kurze Zeit unter Einhaltung der Temperatur gerührt worden ist, werden 1000 Teile einer etwa 3 prozentigen Paste frisch gefällten Tonerdehydrates zugefügt. Wenn diese gut verrührt ist, wird aufgekocht, die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen. Das so erhaltene Pulver gibt einen Lackaufstrich von lebhaft roter Farbe.

Die Darstellung eines Lackes aus dem in diesem Beispiel verwendeten Farbstoff kann auch nach einer der anderen üblichen Methoden erfolgen, welche in der Pigmentfarbenfabrikation angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-4·8-disulfosäure



mit β -Naphthol erhalten wird, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt.

Fr. P. 361647 vom 26. Juli 1905 und Zusatz vom 12. Januar 1906. E. P. 15170 vom 24. Juli 1905.

No. 170513. (A. 11409.) KL. 22f.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

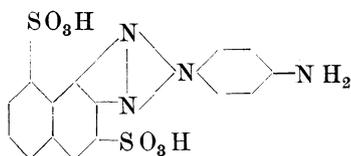
Verfahren zur Darstellung violetter Farblacke.

Vom 18. Oktober 1904.

Ausgelegt den 21. Dezember 1905. — Erteilt den 19. März 1906.

Es wurde gefunden, daß wertvolle violette Farblacke aus dem Azofarbstoffe erhalten werden können, der durch Kombination der

p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-3·8-disulfosäure



mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure entsteht. Die Herstellung der Lacke aus diesem Farbstoff erfolgt nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden.

Der den neuen Lacken zugrunde liegende Azofarbstoff wird aus der 1-Naphthylamin-3·8-disulfosäure in folgender Weise dargestellt. Die genannte Naphthylamindisulfosäure wird mit p-Nitranilin sauer oder alkalisch kombiniert und der gebildete Farbstoff mit Oxydationsmitteln behandelt, wodurch die Schließung des Triazolringes erfolgt. Durch Reduktion der Nitrogruppe mit sauren oder alkalischen Reduktionsmitteln, Diazotieren der gebildeten Aminoverbindung und Kuppelung mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure in der üblichen Weise, erhält man den gewünschten Azofarbstoff.

Beispiel:

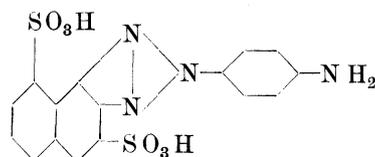
100 Teile einer etwa 20 prozentigen Paste des Farbstoffes, welcher durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-3·8-disulfosäure mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure erhalten wird, werden mit etwa 1000 Teilen Wasser verrührt und auf etwa 80° erwärmt; darauf setzt man unter gutem Rühren eine Lösung von 70 bis 80 Teilen Chlorbaryum zu. Nachdem kurze Zeit unter Einhaltung der Temperatur gerührt worden ist,

werden 1000 Teile einer etwa 3 prozentigen Paste frisch gefällten Tonerdehydrates zugefügt. Wenn diese gut verrührt ist, wird aufgekocht, die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen. Das so erhaltene Pulver gibt einen Lackaufstrich von schön violetter Farbe.

Die Darstellung eines Lackes aus dem in diesem Beispiel verwendeten Farbstoff kann auch nach einer der anderen üblichen Methoden erfolgen, wie sie in der Pigmentfarbenfabrikation angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung violetter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenyl-naphthyl-1·2-triazol-3·8-disulfosäure



mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure erhalten wird, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt.

A. P. 820052 vom 17. Oktober 1905. R. Kirchhoff und L. Kerkovius (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation). Fr. P. 361647 vom 26. Juli 1905 und Zusatz vom 12. Januar 1906.

No. 174548. (A. 11604.) KL. 22 f.

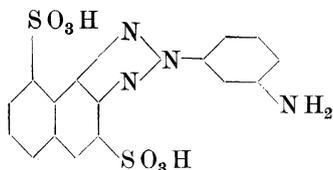
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

Vom 20. Dezember 1904.

Ausgelegt den 9. April 1906. — Erteilt den 2. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß der Azofarbstoff, welcher durch Kuppelung der Diazoverbindung der m-Aminophenyl-naphtho-1·2-triazol-3·8-disulfosäure folgender Konstitution:



mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure entsteht, sich zur Darstellung lichtechter, leuchtend roter

Farblacke eignet. Die Herstellung der Lacke aus diesem Farbstoffe erfolgt nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden.

Zur Darstellung der dem Farbstoffe zugrunde liegenden Aminotriazolsulfosäure sowie zur Darstellung des Farbstoffes selbst verfährt man in folgender Weise:

14 Teile m-Nitranilin werden in der üblichen Weise mittelst 50 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Natriumnitrit diazotiert und die so erhaltene Diazoverbindung mit 33 Teilen 1·3·8-Naphthylamindisulfosäure (Mononatriumsalz) unter Zusatz von 14 Teilen Soda kombiniert. Nach etwa 20-stündigem Rühren er-

wärmt man auf etwa 70 bis 75° und gibt 300 Teile einer Natriumhypochloritlösung (4,7 pCt Chlor) langsam zu. Nach erfolgter Oxydation wird mit Kochsalz ausgesalzen und das ausgeschiedene 3-nitrophenyl-1·2-naphthotriazol-3·8-disulfosaure Natrium abgesaugt. Zur Reduktion dieser Nitroverbindung trägt man sie in ein kochendes Gemisch aus 30 Teilen Eisenspänen, 3 Teilen Salzsäure und 400 Teilen Wasser ein und erhält noch etwa eine Stunde im Sieden. Alsdann wird mit Soda alkalisch gemacht, filtriert und aus der Lösung durch Zusatz von Salzsäure unter Beifügung von Kochsalz die 3-Aminophenyl-1·2-naphthotriazol-3·8-disulfosäure gefällt.

Zur Überführung der so gewonnenen Säure in den Azofarbstoff werden 44 Teile derselben unter Zusatz von 5,5 Teilen Soda in 300 Teilen Wasser gelöst und eiskalt mittelst 70 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Nitrit diazotiert. Die so erhaltene Diazoverbindung wird in der üblichen Weise mit 35 Teilen 2-naphthol-3·6-disulfosauren Natriums in sodaalkalischer Lösung kombiniert. Nach beendeter Kuppelung wird der Farbstoff warm mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel:

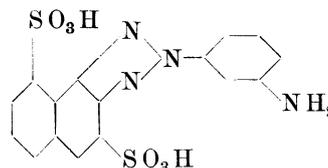
15 Teile Natriumsalz des in vorstehend erläuteter Weise erhaltenen Farbstoffes werden in 1000 bis 1500 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 Teilen einer frisch bereiteten Paste von Tonerdehydrat (3 bis 4 prozentig) unter sorg-

fältigem Rühren vermischt. Zu dieser Mischung gibt man nach kurzer Zeit eine Lösung von 15 Teilen Chlorbaryum in 150 bis 200 Teilen Wasser und rührt die Masse noch einige Zeit sorgfältig durch. Darauf wird die Mischung abgepreßt, getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Pulver ergibt einen Lackaufstrich von sehr schöner, lebhaft roter Farbe von bemerkenswerter Lichtechtheit.

Die Darstellung eines Lackes aus dem in diesem Beispiel verwendeten Farbstoff kann auch nach einer der anderen üblichen Methoden erfolgen, welche in der Pigmentfarbenfabrikation angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung roter Farbblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der m-Aminophenyl-naphtho-1·2-triazol-3·8-disulfosäure folgender Konstitution:



mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure entsteht, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt.

No. 167468. (A. 11175.) Kl. 22 f.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung echter Farbblacke.

Vom 22. Juli 1904.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Es wurde gefunden, daß die Monoazofarbstoffe, welche durch Kombination diazotierter Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe mit o-Nitrophenol entstehen, für die Darstellung von Farbblacken besonders geeignet sind.

Die diesen Lacken zugrunde liegenden Farbstoffe werden dadurch erhalten, daß die als Ausgangsmaterial dienende Aminosulfosäure diazotiert und mit o-Nitrophenol in sodaalkalischer Lösung kombiniert wird. Nach beendeter Kuppelung werden die Farbstoffe durch Zusatz von Salz gefällt und in der üblichen Weise isoliert. Für die Herstellung der Lacke verwendet man z. B. die Farbstoffe

aus Sulfanilsäure, Chloranilinsulfosäure, Naphthionsäure, Brönnerscher Säure usw.

Beispiel 1.

100 Teile einer etwa 20 prozentigen Paste des Natriumsalzes des durch sodaalkalische Kuppelung von Sulfanilsäure mit o-Nitrophenol entstehenden Farbstoffs werden mit etwa 200 Teilen Wasser fein verrührt. Man erwärmt die Mischung auf 80 bis 90° und fügt eine Lösung von 40 Teilen Chlorbaryum hinzu. Es ist gut, während dieses Zusatzes sorgfältig zu rühren; wenn alles Chlorbaryum zugesetzt und

kurze Zeit weitergerührt worden ist, werden noch 800 bis 1 00 Teile einer frisch gefällten Paste von Tonerdehydrat von 2 bis 3 pCt Gehalt zugesetzt. Es wird noch kurze Zeit in der Wärme gut gerührt, danach abgepreßt, getrocknet und das zurückbleibende Pulver sehr fein gemahlen.

Der so erhaltene Lack stellt ein sehr klares orangefarbenes Pulver dar. Die damit erhaltenen Aufstriche bzw. Drucke zeichnen sich durch die Klarheit ihrer Nuance sowie durch sehr gute Lichtechtheit und große Deckkraft aus.

Beispiel 2.

Man löst 50 Teile schwefelsaure Tonerde in 2000 Teilen Wasser und rührt in diese Lösung 15 Teile gelöschten Kalk in Form von Kalkmilch ein. Zu dieser Mischung gibt man 200 Teile des Natriumsalzes des Farbstoffs, welcher durch sodaalkalische Kuppelung von Sulfanilsäure und o-Nitrophenol entsteht, in heißem Wasser 1:50 gelöst, hinzu, rührt das Ganze sorgfältig durch und setzt eine Lösung von 150 Teilen Chlorbaryum in 10 prozentiger wäßriger Lösung zu. Darauf wird noch einige Zeit gut gerührt, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pulver ergibt lebhaft gelbrote Aufstriche und Drucke.

Beispiel 3.

Soll aus dem in Beispiel 1 und 2 verwendeten Azofarbstoff ein reiner Kalklack hergestellt werden, so löst man 10 Teile des Natriumsalzes dieses Farbstoffs in 200 Teilen kochend heißem Wasser auf und setzt dieser Lösung eine 10 prozentige wäßrige Lösung von 15 Teilen Chlorcalcium zu und rührt die Mischung in der Wärme einige Zeit sorgfältig

durch; darauf wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pulver gibt rote Aufstriche bzw. Drucke.

Beispiel 4.

10 Teile des Natriumsalzes des Farbstoffs, welcher durch sodaalkalische Kuppelung von 2·6-Naphthylaminsulfosäure mit o-Nitrophenol entsteht, werden in 500 Teilen kochend heißem Wasser gelöst. Man fügt dann eine Lösung von 10 Teilen Chlorbaryum in 200 Teilen Wasser hinzu, rührt einige Zeit in der Wärme gut durch, filtriert, wäscht aus und trocknet. Das so erhaltene Pulver gibt gelbrote Aufstriche und Drucke.

Der Farblack zeigt große Deckkraft und Lichtechtheit.

Ähnliche Lacke entstehen, wenn die Farbstoffe aus anderen Diazosulfosäuren und o-Nitrophenol verwendet werden. Je nach der Natur der in dem Farbstoff enthaltenen Diazoverbindung ist die Farbe der so erhaltenen Lacke ein gelbliches bzw. rötliches Orange.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe und o-Nitrophenol nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

Fr. P. 361506 vom 24. Mai 1905. E. P. 27496 vom 16. Dezember 1904.

PATENTANMELDUNG A. 11586. Kl. 22 f. AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung blauroter Farblacke.

Vom 12. Dezember 1904.

Ausgelegt den 12. Februar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauroter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß die Azofarbstoffe, welche durch Kombination der Diazo-

verbindung des o- oder p-Amidophenyläthers mit β -Naphtholdisulfosäure R erhalten werden, nach den bei der Lackfabrikation üblichen Methoden in Farblacke übergeführt werden.

PATENTANMELDUNG A. 11471. KL. 22f.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

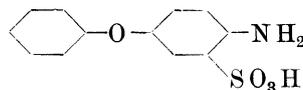
Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

Vom 8. November 1904.

Ausgelegt den 25. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß die Darstellung derselben nach den bei der Pigmentfarb-fabrikation üblichen Methoden aus demjenigen Monoazofarbstoff erfolgt, welcher durch Diazotieren der p-Amidophenyläthersulfosäure folgender Konstitution:



und Kuppeln derselben mit β -Naphthol entsteht.

Fr. P. 361434 vom 3. Mai 1905.

No. 180301. (A. 12699.) KL. 22a.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes.

Vom 31. Dezember 1905.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

In der Patentschrift 112281 wird die Herstellung von Azofarbstoffen aus diazotiertem o-Chlor-p-nitranilin und einer Reihe von Sulfosäuren der Naphthole, Naphthylamine usw. beschrieben. Wie in der Patentschrift angegeben ist, besitzen diese sämtlichen Farbstoffe eine bedeutend blauere Nuance als die entsprechenden Derivate des p-Nitranilins.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich die Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins mit β -Naphthol zu einem Farbstoff vereinigt, welcher im Gegensatz zu der oben zitierten Angabe aus der Patentschrift 112281 eine bedeutend gelbere Nuance aufweist als der entsprechende p-Nitranilinfarbstoff; außerdem zeichnet sich das Kombinationsprodukt aus o-Chlor-p-nitranilin und β -Naphthol durch eine sehr feurige Nuance aus, sowie durch eine ganz außerordentliche Lichtbeständigkeit. Diese hervorragenden Eigenschaften machen den neuen Farbstoff besonders wertvoll für die Erzeugung echter orangefarbener Färbungen sowie lichtechter Farblacke.

Die Erzeugung des Farbstoffes kann erfolgen entweder in Substanz in der bei der Herstellung von Azofarbstoffen üblichen Weise oder auf der Faser, analog der Herstellung des p-Nitranilin-Rots; außerdem kann der Farbstoff auch in Gegenwart von zur Lackherstellung geeigneten Substraten erzeugt werden.

Beispiel 1.

15 Teile β -Naphthol werden in der einem Molekül entsprechenden Menge Natronlauge

und Wasser gelöst; die mit Eis gekühlte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei sich das Naphthol in feiner Verteilung ausscheidet. Man läßt alsdann die aus 17,2 Teile o-Chlor-p-nitranilin vermittelst 7 Teilen Nitrit in salzsaurer Lösung erhaltene Diazoverbindung einlaufen. Nach kurzer Zeit ist die Farbstoffbildung vollendet und man filtriert, nach vorherigem kurzen Anwärmen, den Farbstoff ab, welcher entweder in der Form einer Paste direkt verwendet oder vorher getrocknet werden kann.

Beispiel 2.

0,84 kg β -Naphthol werden in 2 l Natronlauge von 22° Bé. und 35 l Wasser gelöst, welch letzterem vorher 5 kg Tragantschleim, enthaltend 50 g Tragant pro Liter, zugesetzt worden war. Mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff getränkt und darauf der Farbstoff auf der Faser gebildet, indem man den mit Naphthol imprägnierten Stoff durch eine Diazolösung nimmt, welche aus 172 g o-Chlor-p-nitranilin, 447 ccm Salzsäure (21° Bé.), 2 kg Eiswasser unter Anwendung von 70 kg Nitrit hergestellt und zuvor mit einer Lösung von 660 g essigsäurem Natrium in 5½ l Wasser verdünnt war.

Beispiel 3.

Man stellt aus 1,72 kg o-Chlor-p-nitranilin vermittelst 0,7 kg Natriumnitrit und 3,5 kg Salzsäure von 20° Bé. die Diazolösung her und fügt dieser auf etwa 50 l

verdünnten Lösung 10 l einer 20 prozentigen Chlorbariumlösung zu. Die Mischung rührt man alsdann ein in eine Lösung, welche hergestellt wurde aus 1,4 kg β -Naphthol, 1 kg Natronlauge von 40° Bé., 60 l Wasser und welcher außerdem 100 kg einer 5 prozentigen Tonerdepaste sowie 2 kg fein verteilten Schwerspats zugesetzt worden war. Die Bildung des leuchtend orangerot gefärbten Farblackes beginnt sofort beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten und ist nach kurzem Rühren beendet. Man filtriert ab, wäscht den Farblack mit Wasser aus und trocknet ihn in der üblichen Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines orange-farbenen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins mit β -Naphthol kombiniert bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Faserstoffes oder eines zur Farblackbildung geeigneten Substrates.

Fr. P. 368259 vom 24. Juli 1906.

No. 186257. (A. 10747.) Kl. 22 f.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke.

Vom 21. Februar 1904.

Ausgelegt den 1. März 1906. — Erteilt den 6. Mai 1907.

Es hat sich gezeigt, daß der Azofarbstoff, welcher aus der Diazoverbindung der m-Chloranilinsulfosäure (dargestellt durch Backen des sauren Sulfats des m-Chloranilins) durch Kuppeln mit β -Naphthol erhalten wird, in hervorragender Weise zur Darstellung von Farblacken geeignet ist, deren Nuance orange ist. Diese Lacke werden erhalten, indem das Natriumsalz des Farbstoffes mit den Salzen des Bariums, Calciums, Aluminiums usw. umgesetzt wird; die so dargestellten Lacke besitzen eine außerordentlich klare, leuchtende Nuance und zeichnen sich durch vollständige Unlöslichkeit in Wasser und Öl, sowie durch hohe Lichtechtheit aus. Die erzielten Farblacke sind erheblich klarer als die bisher darstellbaren und eignen sich besonders für die Industrie des Steindrucks, welche seither auf das alte Chromgelb angewiesen war; ein weiterer gewerblicher Fortschritt unseres Verfahrens liegt darin, daß man mit Mischungen der bisher bekannt gewordenen organischen Farbstoffe einen ebenbürtigen Lack wie mit dem einheitlichen Farbstoff, welchen wir benutzen, nicht erhalten konnte, vielmehr solche Mischungen für die Erzielung besonders klarer orangefarbener Lacke ungeeignet waren.

Beispiel:

100 kg einer 20 prozentigen Paste des Farbstoffes m-Chloranilinsulfosäure-azo- β -naphthol werden mit 1900 l Wasser fein verrührt, auf 90° erhitzt und eine Lösung von 15 kg Chlorcalcium hinzugefügt. Nach einigen Minuten setzt man unter gutem Rühren 900 kg einer 3 prozentigen Paste von frisch gefällter Tonerde hinzu und kocht kurze Zeit auf, worauf die Mischung abgepreßt, getrocknet und sehr fein gemahlen wird. Das so erhaltene Produkt besitzt eine leuchtend gelbrote Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung orangefarbener Farblacke aus dem Farbstoff, welcher durch Kombination der Diazoverbindung der m-Chloranilinsulfosäure mit β -Naphthol entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisalze des genannten Farbstoffes in wäßriger Lösung mit Metallsalzen, Metalloxyden oder -hydroxyden umgesetzt werden.

Fr. P. 354676 vom 26. Mai 1905.

PATENTANMELDUNG A. 10731. KL. 22f.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung blauroter Farblacke.

Vom 16. Februar 1904.

Ausgelegt den 18. Dezember 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauroter Farblacke aus den Farbstoffen, welche durch Kombination von diazotiertem o-Chlor-p-anisidin bzw. o-Chlor-p-Phenilidin und β -Naphtholdisulfosäure R entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze der genannten

Farbstoffe in wäßriger Lösung mit Metallsalzen, -oxyden oder -hydroxyden umsetzt.

Fr. P. 354649 vom 25. Mai 1905. E. P. 27094 vom 12. Dezember 1904. Die Verwendung der Kombination Chloranisidinsulfosäure + β -Naphthol ist in Fr. P. 372681 vom 18. Dezember 1906 beschrieben.

PATENTANMELDUNG A. 10954. KL. 22f.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

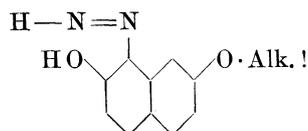
Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

Vom 7. Mai 1904.

Ausgelegt den 8. März 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung vollkommen unlöslicher roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoazofarbstoffe vom Typus



wobei H o-Amidosulfosäure des Benzols oder Naphthalins bzw. deren Derivate bedeutet, nach den in der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke übergeführt werden.

Fr. P. 361532 vom 2. Juni 1905. E. P. 27093 vom 12. Dezember 1904.

PATENTANMELDUNG A. 11161. KL. 22f.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

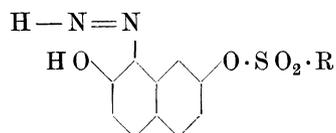
Verfahren zur Darstellung echter Farblacke.

Vom 18. Juli 1904.

Ausgelegt den 8. März 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke, darin bestehend, daß man die Monoazofarbstoffe des folgende Typus:



wobei H den Rest einer o-Amidosulfosäure des Benzols oder Naphthalins, R dagegen den Rest des Phenyls oder eines seiner Homologen bedeutet, nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

E. P. 27093 vom 12. Dezember 1904. A. P. 800914 vom 7. Juli 1905, Herzberg (Aktien-gesellschaft für Anilinfabrikation).

No. 162636. (B. 38345.) Kl. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes.

Vom 25. Oktober 1904.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Die Monosubstitutionsprodukte des Anilins, gleichgültig ob der zur Verwendung gelangte Substituent ein Methylrest, eine Methoxylgruppe oder eine Nitrogruppe ist, ob sich derselbe in o-, m- oder p-Stellung zur Amidogruppe befindet, liefern beim Diazotieren und Kombinieren mit β -Naphtholdisulfosäure R Farbstoffe, welche für die Farblackindustrie ohne Bedeutung sind. Die damit hergestellten Farblacke sind weder durch hervorragende Schönheit der Nuance ausgezeichnet, noch bieten sie in bezug auf Lichtechtheit gegenüber anderen längst bekannten R-Salzkombinationen irgendwelche Vorteile.

Auch das o- und das m-Chloranilin geben keine besseren Resultate.

Es hat sich nun gezeigt, daß der Farbstoff aus p-Chloranilin und R-Salz von obiger Regel eine Ausnahme macht. Die Farblacke aus dieser Kombination sind von ganz hervorragender Schönheit der Nuance, großer Deckkraft und durch vorzügliche Lichtbeständigkeit ausgezeichnet.

Beispiel:

127,5 Teile p-Chloranilin werden in der üblichen Weise diazotiert; alsdann wird die klare Diazolösung unter Rühren einlaufen

gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 Teilen des Natronsalzes der β -Naphthol-3·6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50 bis 60° angewärmt, der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein braunrotes Pulver dar, das in heißem Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung z. B. auf Zusatz von Chlorbaryum in Form seines fast unlöslichen, intensiv blaurot gefärbten Barytsalzes ausfällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines zur Bereitung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotiertes p-Chloranilin mit β -Naphtholdisulfosäure R kombiniert.

A. P. 789096 vom 18. Februar 1905, P. Julius und Fussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 348588 vom 5. Dezember 1905. E. P. 26908 vom 9. Dezember 1904. Die Kombination p-Chloranilinsulfosäure + β -Naphthol ist im D. R. P. 135842 (B. VI, S. 1036), A. P. 752562 vom 4. März 1902 (P. Julius) beschrieben. Vergl. auch L. Cassella & Co. Fr. P. 361313 vom 31. März 1905.

No. 162635. (B. 37633.) Kl. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe.

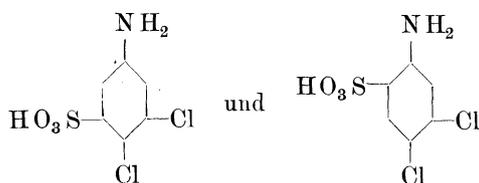
Vom 12. Juli 1904.

Ausgelegt den 3. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Dichloranilinsulfosäuren sind, mit Ausnahme einer einzigen (Beckurts, Ann. 181, 212), bisher nicht dargestellt, und die bisher bekannte ist zur Herstellung von Azofarbstoffen seither nicht verwendet worden.

Behandelt man 3·4-Dichlornitrobenzol (Beilstein und Kurbatow, Ann. 176, 41) mit rauchender Schwefelsäure und reduziert die resultierende Dichlornitrobenzolsulfosäure, oder sulfiert man das entsprechende Dichloranilin (Beilstein und Kurbatow, Ann. 196,

216 [durch Backen des sauren Sulfats oder Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure]), bzw. nitriert man die 3·4-Dichlorbenzolsulfosäure (Beilstein und Kurbatow, Ann. 182, 94) und reduziert die gebildete Nitrosulfosäure, so erhält man zwei verschiedene neue Dichloranilinsulfosäuren, von denen die zuerst erwähnte die Sulfogruppe vermutlich in Metastellung, die zuletzt aufgeführte in Orthostellung zur vorhandenen Amidogruppe enthält; vergl. die nachstehenden Formeln:



Beide Sulfosäuren geben mit β -Naphthol sehr schwer lösliche orangerote Azofarbstoffe, welche sich vorzüglich zur Herstellung von Farblacken eignen; die letzteren zeichnen sich, abgesehen von ihrer guten Wasser- und Kalk-echtheit, durch eine außerordentlich große Lichtechtheit aus.

Dieses Resultat war nicht vorauszusehen, da Azofarbstoffe aus Dichloranilinsulfosäuren, wie gesagt, bisher nicht bekannt gewesen sind und daher ein Vergleichsmaterial überhaupt fehlt.

Hierzu kommt aber noch, daß andere, technisch zugängliche Dichloranilinsulfosäuren, z. B. 2·5-Dichloranilin-3-sulfosäure (erhalten durch Sulfieren, Nitrieren und Reduzieren von p-Dichlorbenzol), 2·5-Dichloranilin-4-sulfosäure (erhalten durch Sulfieren von p-Dichloranilin), 2·4-Dichloranilin-5-sulfosäure (erhalten durch Sulfieren, Nitrieren und Reduzieren von m-Dichlorbenzol), mit β -Naphthol zwar ebenfalls orangefarbene Farbstoffe geben, diese aber für die Darstellung von Farblacken durchaus unbrauchbar sind, und zwar wegen der vollständigen Lichtunbeständigkeit der letzteren.

In der Patentschrift 146655 ist die Vermutung ausgesprochen, daß bei Benutzung der β -Naphtholfarbstoffe aus den Diazverbindungen von Nitranilinsulfosäure, Chloranilinsulfosäure bzw. Nitrochloranilinsulfosäure für die Farblackherstellung man offenbar von der Auffassung ausgegangen sei, daß die wertvollen Eigenschaften der Farblacke dem Umstande zuzuschreiben seien, daß in dem angewendeten Farbstoff stark saure Gruppen, wie die Nitrogruppe, Chlor oder diese beiden Substituenten gleichzeitig, enthalten sind.

Die Unrichtigkeit dieser Vermutung geht u. a. aus vorstehendem hervor.

Wir erläutern das Verfahren durch folgende Beispiele:

Beispiel 1.

Darstellung der 3·4-Dichloranilin-5-sulfosäure.

a) Sulfierung von 3·4-Dichlornitrobenzol.

100 Teile 3·4-Dichlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 43° werden in 500 Teile Oleum 23 prozentig eingetragen und 5 Stunden auf 120° erwärmt. Nach dieser Zeit läßt man innerhalb einer halben Stunde etwa 100 Teile Oleum 70 prozentig zutropfen und hält so

lange auf der angegebenen Temperatur, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, mit Kochsalz versetzt und das ausgeschiedene Natronsalz der Dichlornitrobenzolsulfosäure abgesaugt, gepreßt und getrocknet.

b) Reduktion des dichlornitrobenzolsulfosauren Natrons.

50 Teile des auf vorstehende Weise erhaltenen Natronsalzes werden in üblicher Weise mit Eisen und etwas Essigsäure reduziert. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Reduktionslauge fällt nach dem Abfiltrieren des Eisenschlammes die Amidosäure durch Mineralsäuren als weißer kristallinischer Niederschlag aus.

Die so erhaltene Sulfosäure ist leicht löslich in heißem Wasser, aus welchem sie sich in schwach bräunlich gefärbten blättrigen Kristallen abscheidet. Ihre Diazoverbindung ist ein ziemlich schwer löslicher, farbloser, kristallinischer Niederschlag.

Beispiel 2.

Darstellung der 3·4-Dichloranilin-6-sulfosäure.

a) Aus Dichloranilin.

50 Teile Dichloranilin (Schmelzpunkt 71 bis 72°) werden bei gewöhnlicher Temperatur in 200 Teile Oleum 23 prozentig, eingetragen und so lange auf 110 bis 120° erwärmt, bis eine mit Wasser verdünnte und mit Soda alkalisch gemachte Probe keine Base mehr erkennen läßt. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, wobei sich die Sulfosäure in Form eines rötlich gefärbten Niederschlages abscheidet; zu dem gleichen Resultat gelangt man durch 6 bis 8 stündiges Backen des sauren Dichloranilinsulfats bei 200° , bis eine Probe sich ohne Trübung in Sodalösung auflöst.

b) Aus 3·4-Dichlorbenzolsulfosäure.

100 Teile 3·4-Dichlorbenzolsulfosäure werden in der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure behandelt.

Die gebildete Nitrosulfosäure wird aus dem mit Eis verdünnten Nitrierungsgemisch ausgesalzen.

Die Reduktion geschieht wie bei Beispiel 1 angegeben.

Die neue Sulfosäure ist ziemlich schwer löslich in Wasser und kristallisiert daraus in Form von farblosen Kriställchen. Ihre Diazoverbindung ist ebenfalls schwer löslich.

Beispiel 3.

Darstellung der Farbstoffe mit β -Naphthol.

24,2 Teile 3·4-Dichloranilin-5- bzw. -6-sulfosäure werden unter Zusatz von 7 Teilen Natriumnitrit und der nötigen Menge Soda in etwa 400 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung unter Rühren bei 5 bis 10° in eine Mischung von 200 Teilen Wasser und 40 Teilen Salzsäure von 19° Bé. einlaufen gelassen.

Nach erfolgter Diazotierung kuppelt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren mit einer überschüssige Soda enthaltenden Lösung von 15 Teilen β -Naphthol in der nötigen Menge Natronlauge. Die schwer löslichen Farbstoffe scheiden sich in Form eines roten körnigen Niederschlages ab. Nach etwa

einer halben Stunde wird auf 50° angewärmt, abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, gepreßt und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der 3·4-Dichloranilin-5- bzw. -6-sulfosäure mit β -Naphthol kombiniert.

A. P. 787767 vom 15. November 1904, P. Julius und Fussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 19165 vom 5. September 1904 Fr. P. 346007 vom 2. September 1904.

No. 160788. (B. 37679.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes.

Vom 17. Juli 1904.

Ausgelegt den 30. Januar 1905. — Erteilt den 17. April 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Kombination der Diazoverbindung des 3·4-Dichloranilins mit β -Naphtholdisulfosäure R ein Farbstoff erhalten wird, der für die Lackindustrie von größter Wichtigkeit ist, indem die daraus in üblicher Weise gewonnenen Farblacke durch Schwerlöslichkeit in Wasser, schöne Nuance und außergewöhnliche Lichtbeständigkeit ausgezeichnet sind.

Da Farbstoffe aus den Diazoverbindungen von Dichloranilinen und β -Naphtholsulfosäuren bisher überhaupt noch nicht beschrieben sind, so war auch das mit dem genannten Farbstoff erzielte Resultat nicht vorherzusehen.

Hierzu kommt noch, daß die Kombinationen, welche aus den beiden anderen technisch zugänglichen Isomeren, nämlich dem 2·4- und dem 2·5-Dichloranilin, beim Kuppeln mit R-Salz entstehen, Lacke liefern, welche schon wegen ihrer Lichtunechtheit praktisch bedeutungslos sind.

Wir erläutern das Verfahren durch folgendes

Beispiel:

162 Teile 3·4-Dichloranilin werden in der üblichen Weise diazotiert und die leicht lösliche Diazoverbindung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 Teilen des Natronsalzes der β -Naphthol-3·6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50° erwärmt, der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen, abgesaugt, gepreßt und eventuell getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3·4-Dichloranilins mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure kombiniert.

A. P. 787768 vom 16. November 1904, P. Julius und Fussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 346008 vom 2. September 1904.

No. 161922. (B. 38106.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten
Monoazofarbstoffes.

Zusatz zum Patente 160788 vom 17. Juli 1904.

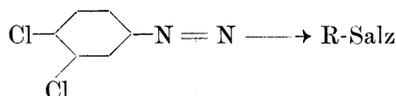
Vom 20. September 1904.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 29. Mai 1905.

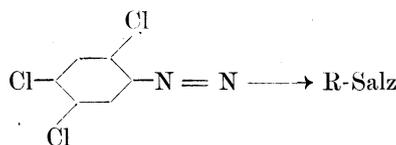
Im Patent 160788 ist gezeigt worden, daß man aus der Diazoverbindung von 3·4-Dichloranilin und β -Naphtholdisulfosäure R einen Farbstoff erhält, welcher durch die Schwerlöslichkeit seiner Salze zur Darstellung von Farblacken vorzüglich geeignet ist. Die so erhaltenen Lacke sind lebhaft blaurot gefärbt und durch ihre Lichtbeständigkeit sowohl von anderen Ponceaus aus R-Salz wie von den R-Salzkombinationen aus den isomeren Dichloranilinen 2·4 und 2·5 vorteilhaft unterschieden. Der Farbstoff aus Trichloranilin 1 : 2 : 4 : 6 und R-Salz liefert dagegen orangefarbene Lacke ohne technische Bedeutung.

Es hat sich nun gezeigt, daß aus dem Trichloranilin 1 : 3 : 4 : 6 und R-Salz ein Farbstoff entsteht, der sich überraschenderweise in Lacke überführen läßt, welche von den aus dem isomeren Produkt entstehenden in Nuance außerordentlich verschieden sind; sie besitzen nämlich lebhaft bläulichrote, den Xylidinponceaulacken außerordentlich nahe kommende Töne. Von diesen letzteren unterscheiden sie sich aber durch eine außerordentlich gute Lichtechtheit, und sie sind infolge ihrer Wasserunlöslichkeit von weit höherem technischen Wert als diese.

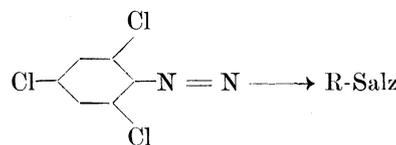
Wie oben erwähnt, gibt von den Dichloranilin-R-Salzkombinationen nur diejenige des Dichloranilins 1 : 3 : 4 einen bläulichroten, lichtechten Farblack. Da das im vorliegenden Verfahren benutzte Trichloranilin sich bei gleicher Stellung zweier Chloratome nur durch das Vorhandensein eines weiteren Chloratoms hiervon unterscheidet, so erscheinen die charakteristischen Eigenschaften dieser R-Salzkombinationen — blaurote Nuance und große Lichtechtheit — als durch die beiden orthoständigen Chloratome bedingt, so daß sich die hier beschriebene Kombination also nicht nur theoretisch, sondern auch tatsächlich als ein Abkömmling der entsprechenden 3·4-Dichloranilinkombination erweist; es ist dabei interessant, daß das dritte eingetretene Chloratom eine bläuende Wirkung ausübt, während in anderen Fällen die Stellung $\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl}$
1 2 4
nur zu orangefarbenen Farbstoffen führt:



Roter Farbstoff des Patentes 160788.



Blauroter Farbstoff nach dem vorliegenden Verfahren aus Trichloranilin 1 : 3 : 4 : 6 erhalten.



Orangefarbener Farbstoff aus Trichloranilin 1 : 2 : 4 : 6.

Beispiel:

196,5 Teile 3·4·6-Trichloranilin werden unter Rühren bei 5 bis 10° in die berechnete Menge Nitrosylschwefeläure eingetragen und hierauf zwei Stunden bei derselben Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit wird auf Eis gegossen und die klare Diazolösung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 350 Teilen des Natronsalzes der β -Naphthol-3·6-Disulfosäure. Nach etwa einer halben Stunde wird auf 60 bis 70° angewärmt, abfiltriert, gepreßt und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren des Patentes 160788, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3·4-Dichloranilins durch diejenige des 3·4·6-Trichloranilins ersetzt.

A. P. 786767 vom 14. November 1904, P. Julius und Fussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 22735 vom 21. Oktober 1904. Fr. P. 346008, Zusatz vom 28. Oktober 1904.

No. 162117. (B. 36530.) KL. 22a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Herstellung eines zur Bereitung lichtechter Farblacke geeigneten roten Farbstoffes.

Vom 1. März 1904.

Ausgelegt den 13. März 1905. — Erteilt den 13. Juni 1905.

Durch Kombination der Diazoverbindung des o-Chlor-p-toluidins $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2 = 1 \cdot 2 \cdot 4$ mit β -Naphtholdisulfosäure R entsteht ein roter Farbstoff, welcher in vorzüglicher Weise zur Herstellung von Farblacken geeignet ist.

Nachdem R-Salzkombinationen aus Halogenderivaten von Anilinen und dessen Homologen seither noch nicht dargestellt wurden und naturgemäß über die Eigenschaften der so hergestellten Farbstoffe nichts bekannt war, liegt in der Erkenntnis, daß sich dieselben zur Herstellung von Farblacken eignen, an sich schon eine Erfindung. Nun hat sich aber außerdem gezeigt, daß die Lacke aus dem neuen Farbstoff gegenüber den bekannten, hier allein als Vergleichsobjekte in Betracht kommenden Lacken der Ponceaus aus Xylidin bzw. Kumidin mit R-Salz den Vorzug einerseits einer weit leuchtenderen roten Nuance und andererseits bedeutend größerer Lichtechtheit besitzen. In Anbetracht des Umstandes, daß die R-Salz-Ponceaus in erster Linie zur Herstellung von Tapetenfarben usw. benutzt werden, wobei gerade neben dem billigen Preis die Lichtechtheit von ausschlaggebender Bedeutung ist, ergibt sich ohne weiteres, daß durch die Auffindung des neuen Farbstoffs, der bei erheblich größerer Schönheit des Farbentons von ausgezeichneter Lichtechtheit ist und im Preis nicht höher zu stehen kommt wie das gewöhnlichste Xylidinponceau, ein bedeutender technischer Fortschritt erzielt wird.

Beispiel:

141,5 Teile o-Chlor-p-toluidin werden in der üblichen Weise diazotiert und die leicht lösliche Diazoverbindung unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 Teilen des Natronsalzes der β -Naphthol-3·6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 60° erwärmt. Der gebildete Farbstoff ist größtenteils ausgeschieden; man vervollständigt die Abscheidung durch Kochsalzzusatz, saugt ab, preßt und trocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines zur Gewinnung lichtechter Farblacke geeigneten Farbstoffs, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-toluidins mit β -Naphtholdisulfosäure R kombiniert.

A. P. 765079 vom 12. April 1904, P. Julius und C. Winter (Badische Anilin- und Sodafabrik). Fr. P. 349381 vom 23. März 1904. E. P. 6839 vom 21. März 1904. Die Kombination von o-Chlor-p-toluidin mit β -Naphthol ist beschrieben in E. P. 6840 vom 21. März 1904, Fr. P. 349382 vom 23. März 1904, A. P. 765080 vom 12. April 1904, P. Julius und F. Osthelder (Badische Anilin- und Sodafabrik).

PATENTANMELDUNG B. 36632. KL. 22a.

BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.

Vom 9. März 1904.

Zurückgezogen August 1906.

Ausgelegt den 2. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Farbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2-Chlor-4-toluidins

mit β -Naphthol bei Gegenwart eines Substrats oder ohne ein solches kombiniert, in beiden Fällen mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln.

No. 175378. (B. 36109.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffes.

Vom 9. Januar 1904.

Ausgelegt den 24. Oktober 1904. — Erteilt den 30. Juli 1906.

Das o-Chlor-p-toluidin (Schmelzpunkt 26°) läßt sich auf die verschiedenste Weise leicht und glatt in eine Monosulfosäure überführen, welche voraussichtlich die Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Aminogruppe enthält ($\text{C H}_3 : \text{N H}_2 : \text{Cl} : \text{S O}_3 \text{H} = 1 : 4 : 2 : 5$).

Diese Sulfosäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien usw. und liefert beim Behandeln mit Nitrit eine in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung. Durch Kombination derselben mit β -Naphthol erhält man einen Farbstoff, welcher dadurch ausgezeichnet ist, daß seine Salze sehr schwer löslich sind und daß speziell die Kalk-, Baryt-, Tonerde- oder Bleisalze bezw. Gemische dieser Salze selbst von kochendem Wasser nicht gelöst werden. Da diese Salze von leuchtend scharlachroten Nuancen sind, die weder durch Säuren noch durch Alkalien verändert werden und große Lichtbeständigkeit aufweisen, so sind sie für die Farblackfabrikation von hoher Bedeutung.

In der amerikanischen Patentschrift 733280 ist ein isomerer, ebenfalls zur Erzeugung von Farblacken geeigneter Farbstoff beschrieben. Derselbe leitet sich von einer Sulfosäure des Chlor-m-toluidins ab, während der vorstehend beschriebenen β -Naphtholkombination eine bisher unbekannt chlorierte Sulfosäure des para-Toluidins zugrunde liegt. Aus genannter amerikanischer Patentschrift ließ sich eine Schlußfolgerung auf die Eigenschaften des hier beschriebenen Farbstoffes in bezug auf seine Lackbildungsfähigkeit nicht ziehen. Zunächst gibt es bisher keine Regel, welche bestimmt, welche Farbstoffe zur Herstellung von Lackfarbstoffen geeignet sind oder nicht. Ferner liefern die nachstehend aufgeführten drei β -Naphtholazokombinationen aus isomeren Chlor-toluidinsulfosäuren, nämlich aus

$\text{C H}_3 : \text{Cl} : \text{N H}_2 : \text{S O}_3 \text{H}$

1	1	3	4	5
2	1	4	2	5
3	1	3	6	5

Farblacke, welche wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und wegen ihrer Kalkunechtheit praktisch unverwendbar sind.

Überdies bietet, nebenbei bemerkt, das vorliegende Verfahren gegenüber dem der amerikanischen Patentschrift 733280 auch noch technische Vorteile, einerseits in bezug auf die leichtere Zugänglichkeit der o-Chlor-p-toluidinsulfosäure in Vergleich zur Parametasäure und andererseits in bezug auf die Echtheitseigenschaften der Lacke (z. B. Alkaliechtheit der Barytlacke, Alkoholechtheit der Bleilacke).

Beispiel:

221,5 Teile o-Chlor-p-toluidinsulfosäure werden in üblicher Weise diazotiert und die Diazoverbindung wird in eine sodaalkalische Lösung von 150 Teilen β -Naphthol und 137 Teilen Natronlauge von 40° B \acute{e} . einfließen gelassen. Nach beendigter Kuppelung wird aufgeköcht, der schwer lösliche Farbstoff abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Pastenform gebracht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte o-Chlor-p-toluidinsulfosäure mit β -Naphthol kombiniert.

Fr. P. 348248 vom 1. Februar 1904. A. P. 759716 vom 25. Februar 1904.

No. 175396. (B. 38344.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von im besonderen zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Vom 25. Oktober 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 30. Juli 1906.

In den Patenten 162117, 160788 und 161922 wurde gezeigt, daß einerseits das Chlor-p-toluidin, bei welchem sich das Chlor in

o-Stellung zur Methylgruppe befindet, andererseits das Dichloranilin, welches die beiden Chloratome in der nämlichen Stellung (3·4)

gegenüber der Aminogruppe enthält, sowie ein Chlorderivat desselben, das 2 · 4 · 5-Trichloranilin, beim Diazotieren und Kombinieren mit R-Salz Farbstoffe liefern, welche für die Farblackindustrie von sehr hoher Bedeutung sind.

Weitere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß außer den erwähnten drei Basen ganz generell alle jene anderen vom p-Toluidin, p-Anisidin und p-Chloranilin sich ableitenden Methyl-, Methoxyl-, Chlor- und Nitrosubstitutionsprodukte bei der Kuppelung mit R-Salz die gleichartige Wirkung ausüben, sofern nur die beiden Substituenten in o-Stellung zueinander vorhanden sind, also die Stellen 3 und 4 gegenüber der Aminogruppe besetzen. In allen diesen Fällen entstehen Farbstoffe, welche für die Farblackbereitung hervorragende Bedeutung haben, weil durch die Anwesenheit der Substituenten die daraus dargestellten Lacke fast wasserunlöslich werden, ohne daß die Nuance durch den Eintritt der sauren Substituenten nach Gelb hin verschoben würde; vielmehr erfolgt hierbei meist eine vorteilhafte Verschiebung des Farbtones der Lacke nach Blau hin. Die R-Salzkombinationen der anderen Disubstitutionsprodukte der genannten Paraderivate des Anilins, bei denen diese Bedingungen nicht erfüllt sind, geben hingegen Farblacke, die schon zumeist durch ihre unschöne Nuance, durchweg aber zufolge ihrer ganz ungenügenden Lichtechtheit wertlos sind.

Die guten Eigenschaften der von diesen Disubstitutionsprodukten sich ableitenden Farbstoffe finden sich auch in jenen Triderivaten des Anilins wieder, bei denen zu den beiden in den Stellungen 3 und 4 vorhandenen Substituenten noch ein weiterer Methylrest oder ein weiteres Chloratom in o-Stellung zur Aminogruppe vorhanden ist.

In der umstehenden Tabelle (S. 714) sind die Formeln einer Anzahl von uns geprüfter Basen aufgeführt.

Beispiel 1.

172,5 Teile m-Nitro-p-chloranilin

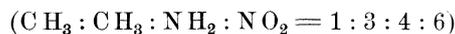


vom Schmelzpunkt 102° werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von etwa 350 Teilen des Natronsalzes der β -Naphthol-3 · 6-disulfosäure. Nach halbstündigem Rühren wird auf 50 bis 60°

angewärmt und der noch in Lösung befindliche Farbstoff mit Kochsalz gefällt, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Der resultierende Farbstoff ist ein rotbraunes Pulver, das sich leicht in heißem Wasser löst und mit Chlorbaryum ein feurig rotes, unlösliches Barytsalz liefert.

Beispiel 2.

166 Teile Nitro-m-xylydin



werden in der üblichen Weise diazotiert und die klare filtrierte Diazolösung in der nach Beispiel 1 angegebenen Weise mit β -Naphthol-3 · 6-disulfosäure kombiniert.

Der so erhaltene Farbstoff ist leicht löslich in heißem Wasser und bildet ein blautichiges, intensiv rotes, unlösliches Barytsalz.

Beispiel 3.

176 Teile p-Dichlortoluidin



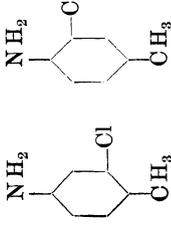
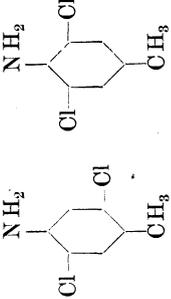
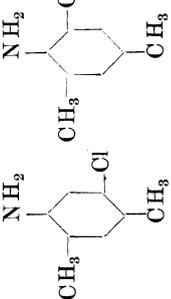
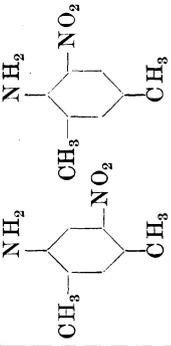
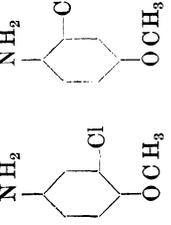
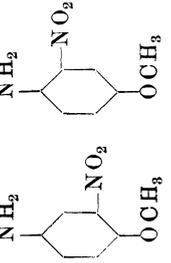
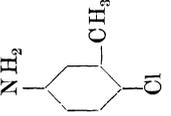
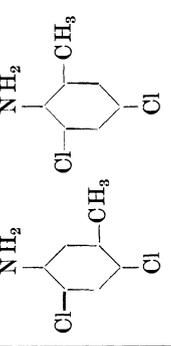
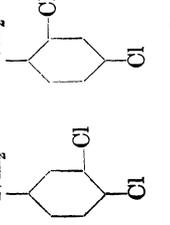
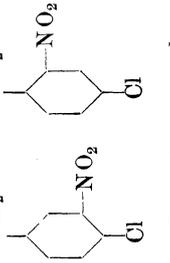
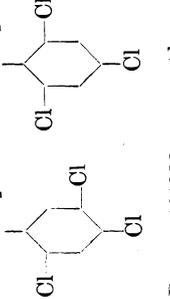
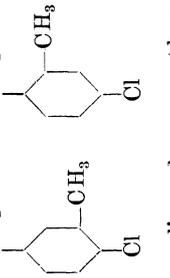
vom Schmelzpunkt 92 bis 93° werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazolösung in der oben angegebenen Weise mit β -Naphthol-3 · 6-disulfosäure kombiniert.

Der erhaltene Farbstoff ist leicht löslich in heißem Wasser und bildet ebenfalls ein unlösliches, intensiv bläulichrot gefärbtes Barytsalz.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von lichtechte Farblacke liefernden roten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle der in den Patenten 162117, 160788 und 161922 benutzten Basen allgemein solche andere Di- und Tri-substitutionsprodukte des Anilins mit Ausnahme des o-Chlor-p-anisidins und des o-Nitro-p-toluidins verwendet, welche sich vom p-Toluidin, p-Anisidin und p-Chloranilin ableiten und bei denen sich zwei Substituenten in den Stellen 3 und 4 zur Aminogruppe befinden.

E. P. 26609 vom 4. Dezember 1904. Fr. P. 346008, Zusatz vom 25. März 1905 (Konvention 24. Oktober 1904). A. P. 792421 vom 20. Februar 1905, P. Julius und Fussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik), Nitrotoluidin + R-Salz.

<p>Chlor-p-toluidine</p>  <p>Patent 162117 wertlos</p>	<p>Dichlor-p-toluidine</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>	<p>Chloroxylylidine</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>	<p>Nitroxylidine</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>
<p>Chlor-p-anisidine</p>  <p>gut wertlos</p>	<p>Nitro-p-anisidine</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>	<p>Methyl-p-chlororaniline</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>	<p>Chlor-methyl-p-chlororaniline</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>
<p>Chlor-p-chlororaniline</p>  <p>Patent 160788 wertlos</p>	<p>Nitro-p-chlororaniline</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>	<p>Dichlor-p-chlororaniline</p>  <p>Patent 161922 wertlos</p>	<p>Methyl-p-chlororaniline</p>  <p>vorliegende Erfindung wertlos</p>

No. 156352. (B. 35185.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung gelber bezw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe.

Vom 10. September 1903.

Ausgelegt den 11. Juli 1904. — Erteilt den 3. Oktober 1904.

In den Patentschriften 80973 und 83534 ist zum ersten Male gezeigt worden, welche eigenartige Wirkung erzielt wird, wenn man die zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe dienenden sulfierten p-Diamine bezw. sulfierten Thiotoluidinderivate nicht mit m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin, sondern mit den Nitroderivaten dieser Basen kombiniert.

Es hat sich nun gezeigt, daß die mit Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe und Nitro-m-diaminen erhaltenen Kombinationen, welche bisher überhaupt noch nicht beschrieben sind, in ausgezeichneter Weise zur Herstellung gelber Farblacke geeignet sind, indem sie sich mit Metallsalzen, auch Karbonaten, bei Ab- oder Anwesenheit von Substraten zu vollständig säureechten und kalkechten, gegen Sprit beständigen Lacken vereinigen, welche durch ihre leuchtend gelbe bezw. orangegelbe Nuance bei großer Ausgiebigkeit ausgezeichnet sind.

Derartige zur Herstellung gelber kalkechter Farblacke geeignete Teerfarbstoffe sind bisher überhaupt nicht bekannt gewesen.

Beispiele:

15,5 Gewichtsteile Nitro-m-phenylendiamin werden in 2500 Teilen Wasser heiß gelöst; es wird dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, wobei sich ein Teil der Base wieder ausscheidet. Hierzu fügt man die aus 35 Ge-

wichtsteilen 2-Naphthylamin-8-sulfosäure erhaltene Diazoverbindung, welche nach dem Absaugen mit 200 Teilen Wasser angeteigt worden ist. Nach mehrstündigem Rühren ist alles gelöst. Sobald die Farbstoffbildung beendet ist, wird durch Zusatz von 6 Gewichtsteilen kalzinierter Soda das Natriumsalz dargestellt, welches dann durch 250 Teile Kochsalz als gelbes Pulver abgeschieden wird.

Es ist in Wasser leicht mit orangegelber Farbe löslich; die Farbe der Lösung wird durch Alkalien oder Säuren kaum verändert.

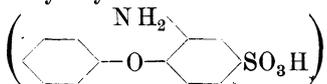
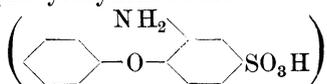
Die mittelst dieses Farbstoffes in üblicher Weise dargestellten Lacke zeichnen sich durch eine hervorragend schöne Nuance, gute Kalk-, Säure-, Wasser- und Spritechtheit aus.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Nitro-m-phenylendiamin durch die entsprechende Menge Nitro-m-toluyldiamin, so erhält man einen nur wenig röteren Farbstoff von ganz analogen Eigenschaften.

Weiterhin kann man an Stelle von 2·8-Naphthylaminsulfosäure andere Sulfosäuren von Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe, wie z. B. p-Toluidin-o-sulfosäure, p-Chloranilin-m-sulfosäure usw., anwenden; die Darstellung der Farbstoffe läßt sich stets in der oben angegebenen Weise ausführen.

In nachstehender Tabelle sind die Nuancen einer größeren Anzahl der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Produkte angeführt:

Diazo-2·5-naphthylaminsulfosäure + Nitro-m-phenylendiamin	rötlichgelb
Diazo-2·6-naphthylaminsulfosäure +	gelborange
Diazo-2·7-naphthylaminsulfosäure +	bräunlichgelb
Diazo-2·8-naphthylaminsulfosäure +	rötlichgelb
Diazo-1·4-naphthylaminsulfosäure +	rötlichgelb
Diazo-1·5-naphthylaminsulfosäure +	gelborange
Diazo-2·6·8-naphthylamindisulfosäure +	bräunlichgelb
Diazo-2·5·7-naphthylamindisulfosäure +	gelb
Diazo-1·4·6-naphthylamindisulfosäure +	rötlichgelb
Diazo-1·3·6-naphthylamindisulfosäure +	gelborange
Diazosulfanilsäure +	grünlichgelb
Diazometanilsäure +	grünlichgelb
Diazo-p-chlormetanilsäure (N : Cl : SO ₃ H = 1 : 4 : 3) +	grünlichgelb
Diazo-o-chlormetanilsäure (N : Cl : SO ₃ H = 1 : 6 : 3) +	gelb
Diazo-o-toluidin-m-sulfosäure (CH ₃ : N : SO ₃ H = 1 : 2 : 4) +	grünlichgelb

Diazo-p-xylyldisulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:2:5$) + Nitro-m-phenylendiamin	gelb
Diazo-m-xylyldisulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}:\text{SO}_3\text{H} = 1:3:4:5$) +	grünlichgelb
o-Diazodiphenyloxydsulfosäure 	gelb
Diazo-2·5-naphthylaminsulfosäure + Nitro-m-toluyldiamin	bräunlichgelb
Diazo-2·6-naphthylaminsulfosäure + -	gelborange
Diazo-2·8-naphthylaminsulfosäure + -	rotgelb
Diazo-1·4-naphthylaminsulfosäure + -	rötlichbraun
Diazo-1·5-naphthylaminsulfosäure + -	bräunlichgelb
Diazo-2·6·8-naphthylamindisulfosäure + -	hell gelbbraun
Diazo-1·4·6-naphthylamindisulfosäure + -	gelborange
Diazo-1·3·6-naphthylamindisulfosäure + -	gelborange
Diazosulfanilsäure + -	rötlichgelb
Diazometanilsäure + -	grünlichgelb
Diazo-p-chlormetanilsäure ($\text{N}:\text{Cl}:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:3$) + -	gelb
Diazo-o-chlormetanilsäure ($\text{N}:\text{Cl}:\text{SO}_3\text{H} = 1:6:3$) + -	gelb
Diazo-o-toluidin-m-sulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}:\text{SO}_3\text{H} = 1:2:4$) + -	gelb
Diazo-p-xylyldisulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:2:5$) + -	bräunlichgelb
Diazo-m-xylyldisulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3:\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}:\text{SO}_3\text{H} = 1:3:4:5$) + -	gelb
o-Diazodiphenyloxydsulfosäure  (Vergl. Patent 156156) + -	rötlichgelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber bzw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend,

daß man Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe mit Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin kombiniert.

No. 161277. (B. 37746.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung gelber bzw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 156352 vom 10. September 1903.

Vom 27. Juli 1904.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 8. Mai 1905.

Im Patent 156352 wurde gezeigt, daß man durch Kombination von Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphthalinreihe mit Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin zu Farbstoffen gelangt, welche in ausgezeichneter Weise zur Darstellung gelber bis orangegelber Farblacke geeignet sind.

Es hat sich nun gezeigt, daß man ebenfalls wertvolle, zur Darstellung von Farblacken geeignete Farbstoffe erhält, wenn man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin die Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure anwendet.

Dieses Verhalten war nicht ohne weiteres

vorauszusehen, da nach den bisherigen Erfahrungen durch die Vermehrung der Sulfo-
gruppen im Molekül die betreffenden Kom-
binationen sehr wohl viel zu löslich und daher
zur Lackdarstellung weniger geeignet hätten
worden können. Überraschend ist auch, daß
die aus den Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure-
Kombinationen dargestellten Lacke in bezug
auf Lichteinheit diejenigen aus Nitro-m-
phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin
noch wesentlich übertreffen.

Beispiel:

25 Teile nitro-m-phenylendiaminsulfosaures
Ammonium werden in 1000 Teilen Wasser
heiß gelöst; es wird dann auf etwa 30° ab-

gekühlt und die aus 17,3 Teilen Sulfanilsäure
erhaltene Diazoverbindung zugefügt.

Nach mehrstündigem Rühren ist die Farb-
stoffbildung beendet. Es wird dann durch
Zusatz von 6 Teilen kalz. Soda das Natrium-
salz dargestellt, welches durch 250 Teile Koch-
salz als gelbes Pulver abgeschieden wird.

Dasselbe ist in Wasser leicht mit gelber
Farbe löslich, die Farbe der Lösung wird durch
Alkalien oder Säuren kaum verändert.

In analoger Weise verfährt man bei Ver-
wendung anderer Aminosulfosäuren an Stelle
von Sulfanilsäure.

In nachstehender Tabelle sind die Nuancen
der Lackaufstriche einer größeren Anzahl der
nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Kom-
binationen angeführt.

1. Diazo-Sulfanilsäure	}	+ Nitro-m- phenylendiamin- sulfosäure	gelb
2. Diazo-Metanilsäure			gelb
3. Diazo-o-Toluidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$)			gelb
4. Diazo-p-Toluidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$)			gelb
5. Diazo-p-Xylidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 2 : 5$)			gelb
6. Diazo-o-Chlormetanilsäure ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 5$)			gelb
7. Diazo-p-Chlormetanilsäure ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 5$)			gelb
8. Diazo-o-Chlor-p-toluidinsulfosäure ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 2 : 5$)			bräunlichgelb
9. Diazo-o-Nitranilin-p-sulfosäure			orange
10. Diazo-1·4-Naphthylaminsulfosäure			orange
11. Diazo-1·5-Naphthylaminsulfosäure			orange
12. Diazo-1·3·6-Naphthylamindisulfosäure			orange
13. Diazo-1·4·6-Naphthylamindisulfosäure			orange
14. Diazo-1·4·7-Naphthylamindisulfosäure			orange
15. Diazo- $\left\{ \begin{array}{l} 1 \cdot 4 \cdot 6 \\ 1 \cdot 4 \cdot 7 \end{array} \right\}$ -Naphthylamindisulfosäure			orange
16. Diazo-2·8-Naphthylaminsulfosäure			gelb
17. Diazo-2·3·6-Naphthylamindisulfosäure			orange
18. Diazo-2·6·8-Naphthylamindisulfosäure			gelb.

Patent-Anspruch:

Abänderung in dem Verfahren des Patentes
156352, darin bestehend, daß man an Stelle

von Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-
toluyldiamin hier die Nitro-m-phenylen-
diaminsulfosäure anwendet.

No. 156156. (B. 35340.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

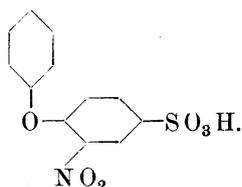
Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffes.

Vom 2. Oktober 1903.

Ertöschten Januar 1906.

Ausgelegt den 4. Juli 1904. — Erteilt den 3. Oktober 1904.

Erhitzt man o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaures Natrium und Phenolnatrium einige Zeit in wäßriger Lösung, so bildet sich das Natriumsalz der o-Nitrophenyläther-p-sulfosäure



Reduziert man diese Verbindung in der üblichen Weise, so gelangt man zu der entsprechenden o-Amidophenyläther-p-sulfosäure.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich die aus dieser Säure hergestellte Diazoverbindung mit β -Naphthol zu einem roten Monoazofarbstoff vereinigt, welcher sich in ausgezeichneter Weise zur Darstellung roter Lacke eignet.

Da bisher weder die o-Amidophenyläther-sulfosäure noch Azofarbstoffe dieser Verbindung bekannt waren, so konnte die wertvolle Eigenschaft der β -Naphtholkombination in keiner Weise vorgesehen werden. Es verhält sich z. B. der mit der entsprechenden Methoxyverbindung dargestellte Farbstoff insofern anders, als er mit Lösungen von alkalischen Erden nicht wasserunlösliche, sondern wasserlösliche Lacke bildet.

In dem Patent 141516 ist die Darstellung von wasserunlöslichen β -Naphtholazofarbstoffen aus Benzyläthern von Amidophenolen beschrieben, es wird daselbst aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Einführung der Benzylgruppe für die Echtheit der Farbstoffe wesentlich sei; zudem unterscheiden sich jene Farbstoffe von dem vorliegenden noch dadurch, daß sie keine Sulfogruppe enthalten.

Die o-Amidophenyläthersulfosäure bildet als freie Säure feine, weiße, glänzende Blättchen, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ihre Diazoverbindung ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich und sehr beständig.

Darstellung des Farbstoffes.

29 Teile o-amidophenyläther-p-sulfosaures Natrium werden in 400 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt, mit 6,9 Teilen Nitrit versetzt, alsdann läßt man unter Rühren etwa 40 Teile Salzsäure von 20° Bé. zutropfen.

Die Diazosäure scheidet sich als gelblicher pulveriger Niederschlag ab. Nachdem das Nitrit verschwunden ist, läßt man die Diazosäure, ohne vorher zu isolieren, in eine Lösung von 14,5 Teilen β -Naphthol in 11,5 Teilen Natronlauge von 40° Bé., 12 Teilen Soda und etwa 200 Teilen Wasser einlaufen. Es tritt sofort Farbstoffbildung ein. Sobald diese beendet ist, wird der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen, gepreßt und getrocknet; er bildet ein rotes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in leuchtend gelbroten Tönen an.

Die aus dem Farbstoff erhältlichen Lacke zeichnen sich durch ihre schöne gelbrote Nuance, ihre gute Kalkechtheit, Ölunlöslichkeit, Lichtechtheit und Deckkraft aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der o-Amidophenyläther-p-sulfosäure mit β -Naphthol kombiniert.

No. 165327. (B. 38647.) KL. 22 a. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe.

Vom 3. Dezember 1904.

Ausgelegt den 10. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Läßt man auf das 1·3-Dioxychinolin, für welches unter anderm eine Darstellung in der

Patentschrift 117167 beschrieben ist, Diazoverbindungen einwirken, so erhält man zitronen-

gelbe bis rotbraune Azofarbstoffe, welche in hervorragender Weise zur Herstellung von Farblacken geeignet sind. Sie liefern, sofern Amine benutzt werden, welche keine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthalten, vollständig wasserunlösliche, säureechte und nicht flüchtige — daher nicht sublimierende — Pigmente, welche sich bei lebhafter, leuchtender Nuance und großer Ausgiebigkeit durch hervorragende Lichtbeständigkeit auszeichnen. Die Azokombinationen, welche man bei Benutzung von Sulfo- oder Karbonsäuren von Aminen der Benzol- oder Naphthalinreihe erhält, geben nach den bekannten Verfahren der Lackbereitung in Wasser schwer lösliche oder absolut unlösliche Farblacke, welche im übrigen die gleichen guten Eigenschaften wie die vorerwähnten Lacke zeigen. Ein Gleiches gilt, wenn man als Amine Amidoazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Karbonsäuren benutzt, und zwar stellen die so erhaltenen Farbstoffe neben den vom Naphthylamin oder dessen Sulfosäuren u. dergl. sich ableitenden Kombinationen die rot- bzw. blaustichigsten Glieder der Reihe dar, während mit den Amidosulfosäuren des Benzols die grünstichigsten Gelb erhalten werden.

Die erzielten Resultate konnten nicht vorausgesehen werden, da Farbstoffe aus 1·3-Dioxychinolin bisher überhaupt noch nicht dargestellt worden sind, und ihre Eigenschaften auch nicht hätten vorausgesehen werden können, wenn man etwa das Dioxychinolin als ein Analogon des Resorzins auffassen wollte.

Beispiel 1.

9,3 Teile Anilin werden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren einlaufen gelassen in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 20,5 Teilen des Dinatronsalzes des 1·3-Dioxychinolins in etwa 300 Teilen Wasser. Nach halbstündigem Rühren wird der vollständig unlösliche, intensiv gelb gefärbte Farbstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zu einer gleichmäßigen Paste angerieben.

Beispiel 2.

Die aus 31,7 Teilen kristallisiertem Naphthionat in üblicher Weise erhaltene Diazoverbindung läßt man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in eine mit der nötigen Menge Soda versetzte Lösung von 20,5 Teilen des Dinatronsalzes des 1·3-Dioxychinolins einlaufen. Nach halbstündigem Rühren erwärmt man auf 50 bis 60°, filtriert den schwer löslichen Farbstoff ab, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung nach, preßt und trocknet.

In nachstehender Tabelle sind die Nuancen der Lacke aus einigen der von uns dargestellten Kombinationen angegeben:

1. Anilin grünlichgelb,
2. o-Toluidin gelb,
3. p-Chloranilin gelb,
4. p-Nitranilin gelb,
5. Metanilsäure grünlichgelb,
6. Sulfanilsäure grünlichgelb,
7. p-Toluidin-o-sulfo-
säure gelb,
8. Chlormetanilsäure
(Cl : N : S = 1 : 4 : 2) . gelb,
9. p-Nitranilin-o-sulfo-
säure bräunlichgelb,
10. o-Amidobenzoensäure . . grünlichgelb,
11. Amidoazobenzol-
disulfosäure orange,
12. α -Naphthylamin rotbraun,
13. α -Naphthylamin-4-
sulfosäure orangerot,
14. β -Naphthylamin-1-
sulfosäure gelborange,
15. β -Naphthylamin-8-
sulfosäure gelborange,
16. β -Naphthylamin-6·8-
disulfosäure bräunlichgelb.

Desgleichen geben wir eine Tabelle der — außergewöhnlich lichtechten — Farbnuancen, welche z. B. mittelst der folgenden Kombinationen auf Wolle in hervorragender Egalität erzielt werden:

1. Metanilsäure grünlichgelb,
2. Sulfanilsäure grünlichgelb,
3. p-Toluidin-o-sulfo-
säure gelb,
4. Chlormetanilsäure
(Cl : N : S = 1 : 4 : 2) . gelb,
5. o-Amidobenzoensäure . . grünlichgelb,
6. Amidoazobenzol-
disulfosäure orange,
7. α -Naphthylamin-4-
sulfosäure orangerot,
8. β -Naphthylamin-6·8-
disulfosäure bräunlichgelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe, darin bestehend, daß man Diazo- bzw. Diazo-azo-Verbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe bzw. Sulfo- und Karbonsäuren derselben mit 1·3-Dioxychinolin kombiniert.

Fr. P. 355146 vom 10. Juni 1905. E. P. 11205 vom 29. Mai 1905. A. P. 806077 vom 4. August 1905, Tussenegger (Badische Anilin- und Sodafabrik).

No. 157508. (F. 18165.) KL. 22 f. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken.

Vom 7. November 1903.

Ertoschen März 1906.

Ausgelegt den 29. August 1904. — Erteilt den 21. November 1904.

Es wurde gefunden, daß der durch Kuppeln der 2·3·6-Naphthylamindisulfosäure mit 2-Naphthol-3·6-disulfosäure erhaltliche Farbstoff, wenn man ihn nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden niederschlägt, wertvolle Farblacke von großer Lichteinheit liefert. Diese Eigenschaft des genannten Farbstoffes ist überraschend, da sowohl derjenige dem oben erwähnten Farbstoff nahe verwandte Azofarbstoff, welcher statt der 2-Naphthol-3·6-disulfosäure β -Naphthol enthält, als auch diejenige Gruppe von Farbstoffen, welche neben Naphtholsulfosäuren als erste Komponente nahe liegende Analoge der genannten Naphthylamindisulfosäure, wie z. B. die 2·3·7-, 2·6·8- oder 2·1·5-Naphthylamindisulfosäuren oder auch die 2·6-Naphthylaminmonosulfosäure enthalten, nur lichtunechte Farblacke liefern.

Beispiel:

6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazverbindungen aus 30 Teilen 2-Naphthylamin-3·6-disulfosäure mit 31 Teilen 2-Naphthol-3·6-disulfosäure in alkalischer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffes werden in Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem

Rühren zu einer Mischung gegeben, die durch sorgfältiges Anschlemmen von 10 Teilen einer 10prozentigen Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt worden ist. Zu dem so erhaltenen Gemisch wird darauf eine 5prozentige Chlorbaryumlösung zugesetzt, bis der Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Derselbe zeigt eine schöne rote Nuance und ist in Wasser unlöslich.

An Stelle des in dem Beispiel beschriebenen Verfahrens kann man selbstverständlich auch andere der in der Pigmentfarbfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man den durch Kombination von diazotierter 2-Naphthylamin-3·6-disulfosäure mit 2-Naphthol-3·6-disulfosäure erhaltlichen Monoazofarbstoff nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

No. 160172. (F. 17632.) KL. 22 f. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken.

Vom 28. Mai 1903.

Ausgelegt den 2. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

Es wurde gefunden, daß die Azofarbstoffe aus der, z. B. nach dem Verfahren der Patentschrift 73741, erhaltlichen 1·8-Alkyloxynaphthol-3·6-disulfosäure sich in ausgezeichneter Weise zur Herstellung von Lackfarben (Pigmentfarben) eignen. Die aus diesen Farbstoffen, z. B. durch Fällen mit Baryt auf Tonerde, erhaltlichen Lacke zeichnen sich durch große Lebhaftigkeit aus. Sie kommen an Schönheit und Feuer den aus Eosinen erhaltlichen Blei- oder Zinn-Tonerdelacken gleich, sind lichtechter wie diese und in Wasser ebenso schwer löslich. Man kann also mit diesen Farbstoffen derartige feurige Lacke erhalten,

ohne wie bei den Eosinen mit den Schwermetallen Blei oder Zinn fällen zu müssen. Die neuen Lacke haben vor denjenigen aus Eosinen noch den großen Vorteil, daß sie in Alkohol unlöslich und daher lackierfähig sind.

Die neuen Farblacke unterscheiden sich von den entsprechenden bisher zur Erlangung ähnlicher Töne benutzten mit Hilfe von Naphtholsulfosäurefarbstoffen, wie z. B. Ponceau 2 R und 5 R, hergestellten Lacken, die in der Patentschrift 86970 in einer ganz allgemein gehaltenen Bemerkung erwähnt sind, sehr wesentlich dadurch, daß sie dieselben bei weitem an Klarheit und Feuer übertreffen.

Beispiel:

6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der 2-Naphthylamin-6·8-disulfosäure mit 1·8-Äthoxynaphthol-3·6-disulfosäure in alkalischer Lösung erhältlichen Azofarbstoffes werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die Lösung darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen gelassen, die durch sorgfältiges Anschlännen von 10 Teilen einer 10prozentigen Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Die so erhaltene Mischung wird mit einer 5prozentigen Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtriert, ausgewaschen und getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Der Lack zeigt eine feurige, blaustichigrote, eosinartige Nuance.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Azofarbstoffe aus 1·8-Alkyloxynaphthol-3·6-disulfosäure. So liefert bei-

spielsweise der Farbstoff aus o-Chloranilin und 1·8-Äthoxynaphthol-3·6-disulfosäure ein feuriges Gelbrot, derjenige aus p-Toluidin-o-sulfosäure und 1·8-Äthoxynaphthol-3·6-disulfosäure ein feuriges Rot, der analoge Farbstoff aus o-Nitranilin ebenfalls ein feuriges Rot, derjenige aus Amidoazobenzolsulfosäure ein lebhaftes Blaurot usw.

Selbstverständlich kann man an Stelle des in dem Beispiel beschriebenen Verfahrens auch irgend eine andere der in der Pigmentfarb-fabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1·8-Alkyloxynaphthol-3·6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

No. 180089. (F. 18695.) KL. 22f. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken.

Vom 24. März 1904.

Ausgelegt den 27. Februar 1905. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Es wurde gefunden, daß die Azofarbstoffe, welche durch Kombination von Diazoverbindungen mit Acylyperiaminonaphtholsulfosäuren (wie z. B. 1·8-Acetylamionaphthol-3·6-disulfosäure, 1·8-Benzoylamionaphthol-3·6-disulfosäure oder die entsprechenden Acylyl-derivate der 1·8·4·6-Aminonaphtholdisulfosäure, 1·8·4·6-Aminonaphtholmonosulfosäure usw.) entstehen, sich in ausgezeichneter Weise zur Herstellung von Farblacken (Pigmentfarben) eignen. Die aus diesen Farbstoffen z. B. durch Fällen mit Baryt und Tonerde erhältlichen Lacke zeichnen sich durch große Lebhaftigkeit und großes Feuer aus. Sie kommen an Schönheit den aus Eosinen erhältlichen Bleilacken sehr nahe. Das vorliegende Verfahren ermöglicht daher, auf einem neuen Wege zu bleifreien, den Eosinlacken ähnlichen Lacken zu gelangen. Dieses Ergebnis war überraschend, da sowohl einerseits die entsprechenden Farbstoffe aus den nichtacylylierten Periaminonaphtholsulfosäuren, wie andererseits die analogen Farbstoffe aus den β -Acylylamionaphtholsulfosäuren bedeutend weniger lebhaft und stumpfere Lacke liefern.

Friedlaender. VIII.

Beispiel:

6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln der Diazoverbindung der o-Sulfanilsäure mit 1·8-Benzoylamionaphthol-4·6-disulfosäure in alkalischer Lösung erhältlichen Azofarbstoffes werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die Lösung darauf unter gutem Umrühren in eine Mischung einfließen gelassen, die durch sorgfältiges Anschlännen von 100 Teilen einer 10prozentigen Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt ist. Die so erhaltene Mischung wird mit einer 5prozentigen Chlorbaryumlösung bis zur Beendigung der Ausfällung des Farbstoffes versetzt. Der Niederschlag wird darauf filtriert, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertig gemacht. Der Lack zeigt eine feurige, gelblichrote, eosinartige Nuance.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Azofarbstoffe aus 1·8-Acylylamionaphtholsulfosäuren. So liefert beispielsweise der durch Kuppeln in alkalischer Lösung von diazotiertem p-Chloranilin mit 1·8-Benzoylamionaphthol-4·6-disulfosäure erhaltene Farbstoff ein feuriges blaustichiges Rot, der in ana-

loger Weise aus p-Chloranilin und 1·8-Benzoylaminonaphthol-3·6-disulfosäure erhaltene ein Blaurot, der in derselben Weise aus o-Sulfanilsäure hergestellte Farbstoff ein feuriges Rot, derjenige aus diazotierter o-Sulfanilsäure und 1·8-Acetylamino-naphthol-3·6-disulfosäure in alkalischer Lösung dargestellte ein lebhaftes Rot. Der durch Kuppeln von diazotierter 1·3·8-Naphthylamindisulfosäure in alkalischer Lösung mit 1·8-Benzoylamino-naphthol-4·6-disulfosäure gewonnene Farbstoff liefert ein schönes Blaurot usw.

Verwendet man an Stelle einfacher Diazoverbindungen Diazoazoverbindungen, wie diazotiertes Aminoazobenzol oder dergl., so erhält man Lacke von blauerer Nuancen. So liefert z. B. der durch Kuppeln in alkalischer Lösung gewonnene Farbstoff aus diazotierter Aminoazobenzoldisulfosäure und 1·8-Benzoylamino-naphthol-3·6-disulfosäure einen blauvioletten Tonerde-Barytlack.

An Stelle des in dem Beispiel beschriebenen Verfahrens kann auch irgend eine andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden zur Anwendung gelangen. Selbstverständlich sind in den einzelnen Fällen unter den dem Fachmann geläufigen Arbeitsbedingungen die für den betreffenden Fall möglichen günstigsten Verhältnisse auszuwählen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1·8-Acidylaminonaphtholsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

Fr. P. 348426 vom 2. Dezember 1904. E. P. 26457 vom 5. Dezember 1905 (Konvention vom 23. März 1904).

No. 161151. (F. 17645.) Kl. 22a. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidoanthrachinonsulfosäuren.

Vom 30. Mai 1903.

Erlöschten Oktober 1906.

Ausgelegt den 9. Februar 1905. — Erteilt den 1. Mai 1905.

Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der diazotierten Amidoanthrachinonsulfosäuren mit Naphtholsulfosäuren wertvolle Azofarbstoffe erhält, die sich dadurch auszeichnen, daß sie beim Fällen mit den üblichen lackbildenden Agentien sehr lichtechte und schöne Lacke liefern, deren Nuancen im allgemeinen von Gelbrot bis Blaurot variieren.

Beispiel 1.

Farbstoff aus 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure und 2-Naphthol-3·6-disulfosäure.

30,3 Teile 1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure werden in 300 Teilen Wasser unter Zugabe einer genügenden Menge Soda gelöst und unter guter Kühlung und Rühren mittelst 7 Teilen Nitrits und 40 Teilen Salzsäure von 20° Bé. diazotiert. Die so erhaltene Diazoverbindung läßt man alsdann langsam in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 32 Teilen 2-Naphthol-3·6-disulfosäure einfließen. Nach etwa 12 stündigem Rühren wird kurze Zeit auf etwa 70° erwärmt und der gebildete Farbstoff ausgesalzen. Derselbe liefert auf Wolle in

saurem Bade gelbstichig rote Töne. Der Tonerde-Barytlack zeigt eine lebhaft gelbstichig rote Nuance von großer Lichtechtheit.

Beispiel 2.

Farbstoff aus 1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure und 1-Naphthol-3·6-disulfosäure.

Der Farbstoff wird nach dem Verfahren des Beispiels 1 aus 30,3 Teilen 1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure und 32 Teile 1-Naphthol-3·6-disulfosäure dargestellt. Er färbt Wolle in blaustichig roten Tönen an und liefert lebhaft blaustichig rote Tonerde-Barytlacke.

Beispiel 3.

Farbstoff aus 1·5-Diamidoanthrachinon-2·6-disulfosäure und 2-Naphthol-3·6-disulfosäure.

39,8 Teile 1·5-Diamidoanthrachinon-2·6-disulfosäure werden in 300 Teilen Wasser unter Zugabe von Soda gelöst und dann unter Kühlung und Rühren mit 14 Teilen Nitrit und

der notwendigen Menge Salzsäure tetrazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung läßt man alsdann langsam in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 64 Teilen 2-Naphthol-3·6-disulfosäure einfließen. Nach einigen Stunden wird der Farbstoff ausgesalzen. Er liefert auf Wolle in saurem Bade rote Töne. Der Tonerde-Barytlack zeigt eine lebhaft

blaustichig rote Nuance von sehr guter Leuchtechtheit.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Amidoanthrachinonsulfosäuren bzw. anderer Naphtholsulfosäuren.

In nachstehender Tabelle sind die Nuancen einer Reihe der nach dem neuen Verfahren erhältlichen Farbstoffe angeführt.

	Farbstoff aus:	Färbt Wolle	Tonerde-Barytlack
1.	1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure + 1-Naphthol-4-sulfosäure	gelbrot	ziegelrot
2.	1-Amidoanthrachinon-2-sulfosäure + 2-Naphthol-3·6-disulfosäure	gelbstichig rot	gelbstichig rot
3.	1-Amidoanthrachinon-5-sulfosäure + 1-Naphthol-4-sulfosäure	rot	blaurot
4.	1-Amidoanthrachinon-5-sulfosäure + 2-Naphthol-3·6-disulfosäure	rot	blaurot
5.	1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure + 1-Naphthol-4-sulfosäure	blaurot	blaurot
6.	1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure + 1-Naphthol-3·6-disulfosäure	blaustichig rot	blaustichig rot
7.	1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure + 2-Naphthol-3·6-disulfosäure	rot	rot
8.	1-Amidoanthrachinon-6-sulfosäure + 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure	blaurot	blaurot
9.	1·5-Diamidoanthrachinon-2·6-disulfosäure + 2 Mol. 1-Naphthol-4-sulfosäure	rot	blaurot
10.	1·5-Diamidoanthrachinon-2·6-disulfosäure + 2 Mol. 1-Naphthol-3·6-disulfosäure	rot	blaustichig rot
11.	2-Amidoanthrachinon-3-sulfosäure + 1-Naphthol-4-sulfosäure	rot	rot
12.	2-Amidoanthrachinon-3-sulfosäure + 2-Naphthol-3·6-disulfosäure	gelbrot	gelbstichig rot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer Azofarbstoffe, darin bestehend, daß man diazotierte

Amidoanthrachinonsulfosäuren mit Naphtholsulfosäuren kuppelt.

No. 167497. (F. 18978.) KL. 22f. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken.

Vom 17. Juni 1904.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Es wurde gefunden, daß die durch Kuppeln des diazotierten o-Toluidins oder o-Anisidins mit der 1-Naphthol-5-sulfosäure erhältlichen Farbstoffe, wenn man sie nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden niederschlägt, wertvolle rote Farblacke von großer Leuchtechtheit liefern. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe ist überraschend, da sowohl die den oben erwähnten Farbstoffen

nahe verwandten Azofarbstoffe, welche statt der 1-Naphthol-5-sulfosäure andere Naphtholsulfosäuren, wie z. B. die 1:4, 1:3, 1:6 oder 1:7-Naphtholsulfosäure enthalten, als auch diejenige Gruppe von Farbstoffen, welche neben der 1-Naphthol-5-sulfosäure als erste Komponente dem o-Toluidin und o-Anisidin nahe verwandte Körper, wie z. B. p-Phenetidin, p-Anisidin, p- und m-Toluidin, m- und p-Xylidin, Anilin,

Kresidin enthalten, nur lichtunechte Farblacke liefern.

Beispiel:

6 Teile des in üblicher Weise durch Kuppeln von diazotiertem o-Anisidin in alkalischer Lösung mit 1-Naphthol-5-sulfosäure hergestellten Monoazofarbstoffes werden in Wasser gelöst und diese Lösung unter gutem Rühren zu einer Mischung gegeben, die durch sorgfältiges Anschleimen von 10 Teilen einer 10 prozentigen Paste von Tonerdehydrat mit Wasser hergestellt worden ist. Zu dem so erhaltenen Gemisch wird darauf eine 5 prozentige Chlorbaryumlösung zugesetzt, bis der Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und der Lack in üblicher Weise fertiggemacht. Derselbe zeigt eine schöne, rote, sehr lichte Nuance.

In analoger Weise verfährt man bei Ver-

wendung des durch Kuppeln von diazotiertem o-Toluidin in alkalischer Lösung mit 1-Naphthol-5-sulfosäure hergestellten Farbstoffes. Man erhält so ebenfalls einen roten, sehr lichte Lack.

An Stelle des in dem Beispiel beschriebenen Verfahrens kann man selbstverständlich auch andere der in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Lackbildungsmethoden anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von lichte Farblacken, darin bestehend, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem o-Anisidin oder o-Toluidin einerseits und der 1-Naphthol-5-sulfosäure andererseits nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

Fr. P. 349587 vom 21. Dezember 1904.

No. 175217. (F. 19698.) KL. 22 a. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes.

Vom 14. Januar 1905.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 12. Februar 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln der Tetrazoverbindungen der Benzidinsulfondisulfosäure mit 2 Molekullen Phenylmethylpyrazolon zu einem Farbstoff gelangt, der sich sehr gut zur Darstellung von Lacken eignet.

Beispiel:

40,6 Teile Benzidinsulfondisulfosäure werden in der bekannten Weise mit Salzsäure und 13,8 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird darauf unter Kühlung mit einer Lösung von 38 Teilen Phenylmethylpyrazolon in verdünnter Salzsäure versetzt und zu der so erhaltenen Mischung ein Überschuß von Natriumacetat zugesetzt. Nachdem die Kupplung beendet ist, wird durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und der Farbstoff in der üblichen Weise isoliert.

Die aus dem Farbstoff erhältlichen Lacke zeichnen sich durch ihre schöne lebhafte, rotorange Nuance und durch eine sehr große Echtheit gegen die Einwirkung von Licht und Wasser aus. Sie sind außerdem kalk- und spritetecht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidinsulfondisulfosäure mit zwei Molekullen Phenylmethylpyrazolon kuppelt.

Fr. P. 353816 vom 29. April 1905.

PATENTANMELDUNG F. 18438. KL. 22 f.
 FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von lichtechten Farblacken.

Vom 22. Januar 1904.

Zurückgezogen Dezember 1905.

Ausgelegt den 12. Januar 1905.

Patent-Anspruch: Naphthol-3·6·8-trisulfosäure nach den bei der
 Verfahren zur Darstellung von lichtechten Pigmentdarstellung üblichen Methoden in Farb-
 Farblacken, darin bestehend, daß man den lacke überführt.
 Monoazofarbstoff aus p-Chloranilin und β -

PATENTANMELDUNG F. 20265. KL. 22 f.
 FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von lichtechten roten Pigmentfarben.

Vom 29. Mai 1905.

Versagt Juli 1907.

Ausgelegt den 18. Januar 1906.

Patent-Anspruch: Fr. P. 357858 vom 19. September 1905. E. P.
 Verfahren zur Darstellung von lichtechten 19100 vom 21. November 1905. Der Azofarbstoff
 roten Pigmentfarbstoffen, darin bestehend, daß soll wie p-Nitranilinrot (von dem er sich durch eine
 man den Monoazofarbstoff aus diazotiertem feurige Nuance auszeichnet), in Gegenwart eines
 m-Nitro-p-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) Substrats, wie Tonerde usw. dargestellt resp. auf
 und β -Naphthol nach den bei der Pigment demselben niedergeschlagen werden.
 farbendarstellung üblichen Methoden in Farb-
 lacke überführt.

PATENTANMELDUNG F. 17636. KL. 22 f.
 FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung lichtechter Farblacke.

Vom 29. Mai 1905.

Ausgelegt den 19. September 1904.

Patent-Anspruch: einerseits, und Naphtholsulfosäuren andererseits
 Verfahren zur Herstellung lichtechter Farb- nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üb-
 lacke, darin bestehend, daß man die Monoazo- lichen Methoden in Farblacke überführt.
 farbstoffe aus Anilin-o-sulfosäure und deren
 Homologen bezw. den Derivaten dieser Säure

Fr. P. 344395 vom 28. Juni 1904. E. P. 14634
 vom 29. Juni 1904.

No. 163055. (F. 19216.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
 IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes für Farblacke.

Vom 24. August 1904.

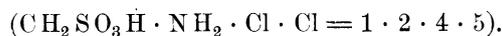
Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Kom- sulfosäure mit β -Naphthol ein Farbstoff ge-
 bination einer diazotierten Dichloranilinomo- wonnen wird, der in hervorragender Weise

wertvoll ist für die Darstellung lichtechter roter Farblacke. Jene neue Dichloranilin-homosulfosäure entsteht z. B. in folgender Weise:

22,85 kg p-chlorbenzylsulfosaures Natron werden in etwa 100 l heißem Wasser gelöst, 100 kg Salzsäure von etwa 20° Bé. zugesetzt und in der Hitze unter gutem Rühren eine Lösung von 3,4 kg Natriumchlorat allmählich eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens rührt man heiß noch einige Stunden, läßt dann abkühlen und fällt die neue Dichlorbenzylsulfosäure als Natriumsalz mit Kochsalz. Sie kristallisiert in weißen Blättchen aus, welche nach einmaligem Umlösen aus Wasser völlig rein sind. 26,3 kg des Natronsalzes werden in etwa 140 kg 100 prozentiger H₂SO₄ gelöst und bei 30 bis 40° 24 kg einer Mischung von 100 prozentiger Schwefelsäure und Salpetersäure, enthaltend etwa 27 pCt NHO₃, allmählich zugesetzt. Man rührt nach Beendigung des Eintragens noch 6 bis 8 Stunden, gießt dann auf Eis und kann dann die Nitrodichlorbenzylsulfosäure durch Kochsalz zur Abscheidung bringen. Reduziert man diese Säure z. B. mit Zink und Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten die neue Dichloranilin-homosulfosäure aus; sie kann durch Umkristallisieren aus konzentrierter wäßriger Lösung rein erhalten werden.

Die Dichloranilinsulfosäure hat, da sie nach Sandmeyers Reaktion in eine Trichlorbenzylsulfosäure übergeführt und dann mit Permanganat oxydiert eine Trichlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 163° liefert, sehr wahrscheinlich die Konstitution



Denn jene Trichlorbenzoesäure hat denselben Schmelzpunkt wie die Trichlorbenzoesäure der Konstitution



(s. Beilstein Aufl. III, Band II, S. 1220).

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man beispielsweise wie folgt:

25,6 kg Dichloranilin-homosulfosäure werden mit 30 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und die Diazolösung eingetragen in eine Lösung von 14,4 kg β-Naphthol, 10 kg Natronlauge von etwa 40° Bé. und 10 kg Soda. Die Farbstoffbildung ist in kurzer Zeit beendet. In trockener Form stellt der Farbstoff ein rotes Pulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich ist mit gelbroter Farbe.

Die aus diesem Farbstoff nach den üblichen Methoden hergestellten Farblacke zeichnen sich durch Klarheit und hervorragende Lichtechtheit aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines für Farblacke wertvollen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der durch Chlorieren, Nitrieren und Reduzieren aus der p-Chlorbenzylsulfosäure erhaltlichen o-Dichloranilin-homosulfosäure mit β-Naphthol kombiniert.

No. 165823. (F. 19203.) KL. 22f. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung roter Farblacke.

Vom 20. August 1904.

Erteilt den 23. Oktober 1905.

Beschreibung:

Es wurde gefunden, daß diejenige Dichloranilinsulfosäure, welche durch Nitrieren des monosulfurierten o-Dichlorbenzols und nachherige Reduktion oder durch Sulfurieren von 3·4-Dichloranilin entsteht, durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtholdisulfosäure 2·3·6 einen Farbstoff liefert, der zur Herstellung von Farblacken in hervorragendem Maße geeignet ist. Als Vorzüge der aus dem Farbstoff herstellbaren Lacke seien besonders die außergewöhnlich gute Lichtechtheit, welche diejenige der entsprechenden Ponceaux weit übertrifft,

und die Reinheit des Farbtons, ein gelbstichiges Rot, hervorgehoben. Trotzdem der Farbstoff drei Sulfogruppen enthält, sind die Lacke nach den verschiedensten Methoden gut fällbar. Die gute Lichtechtheit, die Reinheit der Nuance und gute Fällbarkeit ließen sich in keiner Weise voraussehen, indem bei dem Verarbeiten auf Farblacke Farbstoffe von ähnlicher Zusammensetzung oft gänzlich verschiedene Eigenschaften zeigen.

Als Beispiele der Bereitung von Farblacken aus dem beschriebenen Farbstoff seien folgende Verfahren aufgeführt.

Beispiel 1.

5 kg schwefelsaure Tonerde, gelöst in 100 l Wasser, werden mit einer Lösung 2,5 kg kalz. Soda in 25 l Wasser versetzt, dann wird unter gutem Rühren langsam die Lösung von 2 kg Farbstoffpulver in 100 l Wasser zugegeben und mit einer Lösung von 6 kg Chlorbaryum in 120 l Wasser gefällt. Die Weiterverarbeitung geschieht auf übliche Weise. Dieselbe Methode läßt sich auch bei erhöhter Temperatur der Lösungen anwenden.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 2,5 kg kalz. Glaubersalz und 3 kg Farbstoffpulver in 200 l Wasser wird bei kräftigem Rühren kochend mit einer kochenden Lösung von 6 kg Chlorbaryum in 120 l Wasser versetzt. Der Lack fällt rötlich aus und zeigt eine kräftige reine Nuance. Die Aufarbeitung geschieht auf übliche Weise.

Beispiel 3.

10 kg Schwerspat werden mit 100 l Wasser angerührt, eine Lösung von 1 kg Farbstoff-

pulver gelöst in 50 l Wasser zugesetzt und bei 60° mit einer Lösung von 1,25 kg Chlorbaryum in 25 l Wasser gefällt.

In allen drei Fällen kann die Menge des Chlorbaryums auch erhöht werden. Die Farblacke eignen sich für den Tapetendruck, Buntpapier, Steindruck und für Anstrichfarben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus der Diazoverbindung der Dichloranilinsulfosäure (gebildet durch Nitrierung des monosulfurierten o-Dichlorbenzols und nachherige Reduktion oder durch Sulfurierung des 3·4-Dichloranilins) durch Kupplung mit β -Naphtholdisulfosäure-R (2·3·6-) darstellbaren Monoazofarbstoff nach den üblichen Methoden auf Farblacke verarbeitet.

A. P. 830312 vom 4. Februar 1904, O. Ernst (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

No. 161424. (F. 18711.) KL. 22f. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung lichtechter roter Lacke.

Vom 30. März 1904.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Die aus Azofarbstoffen der Naphtholsulfosäuren hergestellten Farblacke besitzen im allgemeinen keine gute Lichtechtheit und sind in dieser Hinsicht übertroffen worden durch Lacke aus den in den letzten Jahren für solche Zwecke hergestellten β -Naphtholazofarbstoffen, welche also im β -Naphtholrest keine Sulfogruppen enthalten.

Bei weiterer Bearbeitung des Gebiets der Lackfarbstoffe aus Naphthol und seinen Derivaten wurde die Beobachtung gemacht, daß die Azofarbstoffe aus der Naphtholdisulfosäure-1·4·8 eine Ausnahmestellung in der großen Reihe der Naphtholsulfosäuren enthaltenden Farbstoffe einnehmen, indem die Lacke aus diesen Farbstoffen neben schönen Nuancen eine hervorragende Lichtechtheit aufweisen, wie sie die Farbstoffe aus entsprechenden Basen und anderen Naphtholsulfosäuren nicht zeigen; zum Teil erreichen sie sogar die besten bis jetzt aus β -Naphthol hergestellten Lackfarbstoffe.

Rote Azofarbstoffe aus Naphtholdisulfosäure-1·4·8 sind zwar bereits in der Patentschrift 40571, sowie in den amerikanischen Patentschriften 333035 bis 333039 beschrieben, jedoch ist über deren Verwendung zu Farblacken nichts bekannt, so daß die Ausnahmestellung, welche diese Farblacke betreffend ihrer Lichtechtheit einnehmen, als etwas Neues und Unvorhersehbares bezeichnet werden muß: führt doch der Ersatz des β -Naphthols durch β -Naphtholsulfosäure (wie z. B. in dem Farbstoff p-Nitranilinazo- β -naphthol) in der Regel zu Farbstoffen, die weniger lichtechte Lacke liefern; auch der Ersatz der Naphtholdisulfosäure-1·4·8 durch die um eine Sulfogruppe ärmere, sonst ähnliche Naphtholsulfosäure-1·4 führt zu weit weniger lichtechten Lackfarbstoffen. Zu der wertvollen Eigenschaft einer guten Lichtechtheit, an welche heute immer höhere Anforderungen gestellt werden, kommt bei den 1·4·8-Naphtholdisulfosäurefarbstoffen noch ein weiterer vorteilhafter Umstand hinzu, nämlich

daß die meisten dieser Farbstoffe, trotzdem sie mindestens zwei salzbildende Gruppen enthalten, nach den üblichen Lackmethoden gut fällbar sind; die Farbstoffe aus Naphtholdisulfosäure-1·3·6 genügen z. B. der Anforderung einer guten Fällbarkeit nicht. Eine andere wertvolle Eigenschaft der 1·4·8-Naphtholdisulfosäurefarbstoffe gegenüber den roten β -Naphtholfarbstoffen ist die größere Wasserlöslichkeit, so daß die ersteren nicht in Pastenform mit einem Wassergehalt von 70 bis 80 pCt verschickt zu werden brauchen, sondern als Pulver in den Handel gebracht werden können.

Die Nuancen der neuen Farblacke stehen zwischen gelbrot und bordeaux, je nach der Natur der Diazoverbindung im Farbstoff; so liefert z. B. der Anilinfarbstoff gelbrote Lacke, die Farbstoffe aus p-Toluidin, p-Nitranilin, p-Chloranilin rote, Anthranilsäure, Anisidinen und o-Nitranilin blaurote bis bordeauxfarbene Lacke.

Die Methoden zur Herstellung der Farblacke sind die seither bekannten, die man natürlich den Eigenschaften der betreffenden Farbstoffe entsprechend wählt und anpaßt.

Im folgenden seien einige Beispiele angeführt:

Beispiel 1.

5 Teile schwefelsaure Tonerde werden in 50 Teilen Wasser gelöst und unter guter Rührung zunächst eine Lösung von 2,5 Teilen Soda in 25 Teilen Wasser, dann eine solche von 2 Teilen des Farbstoffs aus diazotiertem Anilin und Naphtholdisulfosäure-1·4·8 in

100 Teile Wasser zugegeben und schließlich wird durch Einfließenlassen einer Lösung von 6 Teilen Chlorbarium in 60 Teile Wasser der Farbstoff nebst Substrat gefällt. Die Lösungen sind kalt anzuwenden. Der Farblack wird abfiltriert und wie üblich weiter behandelt. Er bildet ein gelbrotes Pulver.

Beispiel 2.

Ganz in gleicher Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben, verfährt man z. B. bei der Herstellung eines Farblackes aus dem Farbstoff o-Anisidin (diaz.) + Naphtholdisulfosäure-1·4·8. Man erhält dabei einen fuchsinroten Lack.

Beispiel 3.

2,5 Teile kalz. Glaubersalz werden in 40 Teilen Wasser gelöst, die Farbstofflösung, aus 3 Teilen des Farbstoffs p-Toluidin (diaz.) + Naphtholdisulfosäure-1·4·8 und 150 Teilen Wasser gebildet, hinzugefügt und nun mit einer Lösung von 6 Teilen Chlorbarium in 60 Teilen Wasser unter gutem Rühren gefällt. Die Lösungen werden kalt verwendet. Der Farblack wird wie gewöhnlich weiter behandelt. Er bildet ein rotes Pulver.

In ähnlicher Weise werden die anderen Farbstoffe aus Naphtholdisulfosäure-1·4·8 gefällt. Die Farbtöne der verschiedenen Farbstoffe liegen alle um rot herum; im folgenden eine Reihe von Beispielen:

Zusammensetzung des Farbstoffes	Farbton des Lackes
Anilin (diaz.)	gelbrot
4-Toluidin (diaz.)	rot
4-Nitranilin (diaz.)	rot
2-Anisidin (diaz.)	blaurot
4-Chlor-2-anisidin (diaz.)	blaurot
4-Chloranilin (diaz.)	rot
4-Anisidin (diaz.)	blaurot
2·5-Dichloranilin (diaz.)	gelbrot
2-Chlor-4-toluidin (diaz.)	rot
2-Nitranilin (diaz.)	bordeaux
Anthranilsäure (diaz.)	blaurot
Anthranilsäureester (diaz.)	blaurot
β -Naphthylamin (diaz.)	bordeaux
4·4 _r -Diamidodiphenylmethan (tetr.) + 2 Mol. Naphtholdisulfosäure-1·4·8	blaurot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung lichtechter, roter Farblacke, darin bestehend, daß man die aus diazotierten Amidobasen und α -Naphtholdisulfosäure-1·4·8 erhältlichen Azofarbstoffe nach den

Methoden der Pigmentfarbenfabrikation in Farblacke überführt.

Fr. P. 360824 vom 13. März 1905. E. P. 4646 vom 6. März 1905.

PATENTANMELDUNG F. 20044. KL. 22 f.
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

Vom 7. April 1904.

Ausgelegt den 13. November 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke, darin bestehend, daß man die aus diazotierten Amidobasen und Naphtholdisulfosäure-2·3·7,

erhältlichen Azofarbstoffe nach den Methoden der Pigmentfarbenfabrikation in Farblacke überführt.

No. 169086. (F. 20220.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes.

Vom 19. Mai 1905.

Ausgelegt den 2. November 1905. — Erteilt den 5. Februar 1906.

Durch Kondensation von Formaldehyd mit Paraxylydin entsteht ein Diamidodixylylmethan, welches, diazotiert und mit R-Salz kombiniert, einen Disazofarbstoff liefert, der, wie gefunden wurde, sich in hervorragender Weise zur Fabrikation von Farblacken eignet. Der Farbstoff läßt sich nach den üblichen Methoden leicht und vollständig wasserecht auf Substrate fixieren und ergibt Lacke, die sich durch eine ganz hervorragend schöne blaurote Nuance von großer Klarheit und Brillanz auszeichnen.

Zur Darstellung des Farbstoffes verfährt man so, daß man 25,4 kg Diamidodixylylmethan unter Anwendung von 60 kg konzentrierter Salzsäure und 13,8 kg Nitrit diazotiert und dann in eine Lösung von 70 kg R-Salz mit 40 kg kalz. Soda einlaufen läßt. Der Farbstoff wird in üblicher Weise fertig gemacht.

Zur Erzeugung eines Lackes aus diesem Farbstoffe verfährt man beispielsweise wie folgt:

200 kg Schwerspat werden mit einer Lösung von 50 kg Tonerdesulfat von 18 pCt Al_2O_3 -Gehalt gut angeteigt. Hierauf werden der Reihe nach unter gutem Rühren die Lösungen von 25 kg kalz. Soda, 20 kg Farbstoff, 80 kg kristallisiertem Chlorbaryum hinzugegeben. Der so erhaltene Lack kann als Teigfarbe oder getrocknet verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Herstellung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tetrazoverbindung des Diamidodixylylmethans mit R-Salz kombiniert.

E. P. 9989 vom 28. April 1906 (Konvention vom 18. Mai 1905). Fr. P. 364807 vom 31. März 1906.

No. 175828. (F. 20407). KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Farblacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes.

Vom 13. Juli 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Es wurde gefunden, daß ein für die Gewinnung von Lacken wertvoller Azofarbstoff erhalten wird, wenn man diazotierte Anthranilsäure mit 2·6-Naphtholsulfosäure kombiniert. Die in üblicher Weise mit dem Farbstoff her-

zustellenden Lacke zeigen schön rote Nuance und zeichnen sich durch Lichtechtheit aus.

Der neue Farbstoff unterscheidet sich von demjenigen, der nach dem Verfahren der Patentschrift 141257 aus 2·3·6-Naphtholdi-

sulfosäure gewonnen wird, dadurch, daß die aus ihm erhältlichen Lacke gelbrot, jene aber ausgesprochen blaurot sind. Auch weisen die mit dem neuen Farbstoff dargestellten Lacke eine für ihre Nuance bisher nicht erreichte Lichtechtheit auf.

Zur Darstellung des Azofarbstoffes verfährt man beispielsweise wie folgt:

13,7 kg Anthranilsäure werden in bekannter Weise mit 25 kg Salzsäure von 20° Bé. und 6,9 kg Nitrit diazotiert und die Diazolösung eingetragen in eine Lösung von 25 kg des Natronsalzes der 2·6-Naphtholsulfosäure und 20 kg Soda. Die Farbstoffbildung ist bald vollendet. In trockener Form bildet der Farbstoff ein rotes bronzierendes Pulver, welches sich in Wasser mit gelbroter Farbe löst; die

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot. Der in üblicher Weise erhaltene Lack ist von leuchtend roter Farbe und von einer außerordentlichen Lichtechtheit.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Lacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß diazotierte Anthranilsäure mit 2·6-Naphtholsulfosäure kombiniert wird.

Fr. P. 366110 vom 11. Mai 1906. Die Kombination Anthranilsäure + β -Naphthol wurde von der gleichen Firma in Fr. P. 373115 vom 10. März 1906 beschrieben.

No. 163644. (F. 18718.) Kl. 22a. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffes.

Vom 31. März 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Umsetzung der diazotierten 1-Amido-2-naphthylmethansulfosäure mit 2·3-Oxynaphthoesäure ein Azofarbstoff gewonnen wird, der zur Herstellung von Lacken geeignet ist, die sich durch ihre hervorragend blaurote Farbe sowie durch gute Echtheit auszeichnen.

Zur Darstellung des neuen Farbstoffes verfährt man beispielsweise wie folgt:

23,7 g Amidonaphthylmethansulfosäure werden mit 5,3 g kalz. Soda in 300 g Wasser gelöst, 6,9 g Nitrit hinzugegeben und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren eingegossen in 300 ccm verdünnter Salzsäure (enthaltend 12,8 g HCl).

Die entstandene Diazoverbindung scheidet sich zum Teil als gelbes Pulver aus. Diese Diazoverbindung läßt man einlaufen zu der Lösung von 18,8 g 2·3-Oxynaphthoesäure und 20 g kalz. Soda in 300 g Wasser. Nach 3 bis 4 Stunden wird der Farbstoff abgesaugt. Er bildet trocken eine grünbronzierende Masse, welche zerrieben ein rotbraunes Pulver gibt, das leicht in Wasser mit blautichig roter Farbe löslich ist.

In den Patentschriften 145913 und 145914 sind die mit Hilfe von Anilin, m-Xylidin und p-Nitranilin-o-sulfosäure aus 2·3-Oxynaphthoesäure erhältlichen Farbstoffe beschrieben. Anderseits ist der Farbstoff aus 2-Amido-1-naphthylmethansulfosäure und 2-Naphthol aus der Patentschrift 134345 bekannt.

Jene Farbstoffe aus Anilin und p-Nitranilinsulfosäure sowie der genannte aus 2-Amido-1-naphthylmethansulfosäure haben in ihren Lacken eine weit gelbere Nuance sowie eine geringere Lichtechtheit als der neue Farbstoff. Der Farbstoff aus m-Xylidin kommt ihm zwar in der Nuance näher, aber er ist ebenfalls minderwertig durch seine geringe Lichtechtheit.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte 2-Amido-1-naphthylmethansulfosäure mit 2·3-Oxynaphthoesäure umsetzt.

Fr. P. 360665 vom 4. März 1905.

PATENTANMELDUNG F. 19188. KL. 22 f.
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken.

Vom 17. August 1904.

Versagt Mai 1907.

Ausgelegt den 18. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farblacken aus Farbstoffen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf β -Oxynaphthoesäuren, Schmelzpunkt 216°, entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Karbonsäuren mit den Erdalkalimetallsalzen schwacher Säuren, oder daß die Natronsalze dieser Karbonsäuren mit

löslichen Erdalkalimetallsalzen in Gegenwart der Erdalkalimetallsalze schwacher Säuren zweckmäßig bei höherer Temperatur behandelt werden.

Fr. P. 370957 vom 6. Januar 1906. E. P. 27252 vom 30. Dezember 1905. Unter den „schwachen Säuren“ des Verfahrens kommen namentlich Rizinol-, Öl-, Stearin-, Harzsäuren usw. in Betracht.

PATENTANMELDUNG F. 19495. KL. 22 f.
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken und Pigmentfarben.

Vom 11. November 1904.

Ausgelegt den 10. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farblacken und Pigmentfarben, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoazofarbstoffe, die durch Einwirkung von Diazoverbindungen der Benzol-

und Naphthalinreihe auf die β -Oxynaphthoesulfosäure L erhalten werden, für sich allein oder in Gegenwart eines Substrats in passender Weise in schwerlösliche Metallsalze übergeführt werden.

PATENTANMELDUNG F. 19118. KL. 22 f.
FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung echter roter Farblacke.

Vom 26. Juli 1904.

Zurückgezogen Februar 1906.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß die Vereinigung diazotierter β -Naphthylamin-2-sulfosäure mit β -Naphthol unter gleichzeitigem

Zusatz der zur Lackbildung erforderlichen Lösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird.

PATENTANMELDUNG F. 18913. KL. 22 f.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangefarbener Pigmentfarben.

Vom 30. Mai 1904.

Versagt April 1906.

Ausgelegt den 27. März 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung echter gelber bis orangefarbener Pigmentfarben, welche als Ersatz für Chromgelb und Chromorange dienen, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Azofarbstoffe, die durch Kuppelung

diazotierter Basen wie Anilin, dessen Homologe und Derivate mit Pyrazolonen entstehen mit weißen anorganischen Unterlagen vereinigt werden.

Fr. P. 350431 vom 28. Dezember 1904.

PATENTANMELDUNG F. 18343. KL. 22 a.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Azofarbstoffes für Farblackbereitung.

Vom 31. Januar 1903.

Versagt Januar 1906.

Ausgelegt den 18. Juli 1904.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines für die Farblackbereitung geeigneten roten Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Nitrodiazobenzol auf β -Naphthol in Gegenwart von 2-Naphthol-7-sulfosäure einwirken läßt.
2. Als besondere Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens die Verwendung von Türkischrotöl oder von Salzen höherer

Fettsäuren oder von Kolloiden wie Leim, Gummi, Dextrin usw. neben β -Naphthol-7-sulfosäure.

Durch die Anwesenheit von β -Naphthol-7-sulfosäure (die bekanntlich auch als Zusatz bei der Herstellung von p-Nitranilinrot auf der Faser benutzt wird) erfolgt anscheinend eine feinere Verteilung des p-Nitranilinrot, das dadurch ein bläulicheres und reineres Aussehen gewinnt. Vergl. auch C. Schwalbe und W. Hiemenz, Zeitschr. f. Farben- und Textilchem. 5, 106.

PATENTANMELDUNG F. 21603. KL. 22 f.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen Pigmentfarben.

Vom 5. April 1906.

Zurückgezogen Mai 1907.

Ausgelegt den 20. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen Pigmentfarben, darin bestehend, daß man das Einwirkungsprodukt von o-Nitrodiazo-

benzol auf β -Naphthol nach den in der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Arbeitsweisen verarbeitet.

PATENTANMELDUNG F. 20492. KL. 22 a.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines für die Bereitung blauerer lichtechter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffes.

Vom 5. August 1905.

Zurückgezogen August 1906.

Ausgelegt den 2. Juli 1906.

Patent-Anspruch:
 Verfahren zur Darstellung eines für die Bereitung blauerer lichtechter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindung des 4-Nitro-2-Toluidins (Schmelzpunkt 107°) mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure vereinigt.

PATENTANMELDUNG F. 18799. KL. 22 f.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken.

Vom 29. April 1904.

Versagt Oktober 1906.

Ausgelegt den 10. August 1905.

Patent-Anspruch:
 Verfahren zur Darstellung von Farblacken, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit primären aromatischen Nitraminen nach den bei der Pigmentdarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.
 Vergl. D. R. P. 158543, S. 124.

PATENTANMELDUNG O. 4818. KL. 22 a.
 CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffes.

Vom 20. März 1905.

Zurückgezogen November 1906.

Ausgelegt den 29. Januar 1906.

Patent-Anspruch:
 Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man m-Nitro-p-toluidin ($\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$) mit β -Naphthol-3·6-disulfosäure kombiniert.

PATENTANMELDUNG K. 27989. KL. 22 a.
 KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes.

Vom 3. September 1904.

Zurückgezogen Juni 1905.

Ausgelegt den 16. Februar 1905.

Patent-Anspruch:
 Verfahren zur Darstellung eines besonders für die Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der p-Nitranilin-o-karbonsäure mit β -Naphtholdisulfosäure R kombiniert.

No. 162180. (K. 27943.) KL. 22 a. KALLE & CO, AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Vom 30. August 1904.

Ausgelegt den 23. März 1905. — Erteilt den 13. Juni 1905.

Neue Untersuchungen haben ergeben, daß gewisse, aus einzelnen bestimmten β -Naphthylaminpolysulfosäuren und β -Naphtholdisulfosäure R dargestellte Azofarbstoffe die wertvolle Eigenschaft besitzen, sehr licht- und wasser-echte Lacke zu ergeben. Zur Darstellung dieser Farbstoffe eignen sich die β -Naphthylamin-disulfosäure (6·8), die β -Naphthylamin-disulfosäure (2·5·7) und die β -Naphthylamin-trisulfosäure (2·3·6·8). Die aus diesen Amido-sulfosäuren mit der β -Naphtholdisulfosäure R dargestellten Farbstoffe geben überraschenderweise viel lichtechtere Lacke als die entsprechenden β -Naphtholfarbstoffe.

Beispiel:

34,7 kg β -naphthylamin-6·8-disulfosaures Natrium werden in etwa 600 l Wasser gelöst, mit 30 kg konzentrierter Salzsäure versetzt und nach dem Abkühlen mit der Lösung von 6,9 kg Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoverbindung läßt man zu einer wäßrigen Lösung von 35 kg β -Naphtholdisulfosäure R und 20 kg

Soda einlaufen. Nach beendeter Kombination ist der Farbstoff in der Reaktionsflüssigkeit nahezu vollständig ausgeschieden; zwecks besseren Filtrierens wird die Reaktionsmasse angewärmt und durch Zusatz von Kochsalz der Farbstoff erneut abgeschieden, filtriert, gepreßt und getrocknet.

Der Farbstoff gibt einen sehr lichtechten, blauroten Farblack.

In ähnlicher Weise werden die Farbstoffe aus den anderen, oben angegebenen Naphthylaminsulfosäuren dargestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von zur Farblackbereitung besonders geeigneten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der β -Naphthylamin-disulfosäure (6·8), der β -Naphthylamin-disulfosäure (5·7) oder der β -Naphthylamin-trisulfosäure (3·6·8) mit β -Naphtholdisulfosäure R kombiniert.

No. 175630. (B. 41610.) KL. 22 f. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.

*Zusatz zum Patente 112833 vom 17. Dezember 1899. *)*

Vom 5. Dezember 1905.

Ausgelegt den 21. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

In der Patentschrift 112833 ist gezeigt worden, daß der durch Kombination von diazotierter 2-Naphthylamin-1-sulfosäure mit β -Naphthol entstehende gelbrote Farbstoff (das Litholrot R des Handels) in Form seiner Alkalisalze oder als freie Farbsäure durch Behandlung mit Metallhydroxyden, -oxyden oder -karbonaten sowie mit Metallsalzlösungen, zweckmäßig bei Gegenwart geeigneter Substrate, in wertvolle rote Farblacke übergeführt wird. Diese sind von einer bis dahin unerreichten Echtheit und Deckfähigkeit und stellen den Prototyp einer

neuen Lackfarbstoffklasse dar; sie finden in der Technik bereits in ausgedehntestem Maßstab und mit hervorragendem Erfolg Verwendung. Dem Litholrot R ähnlich verhalten sich die in der Zusatzpatentschrift 120322 aufgeführten isomeren Verbindungen.

Die Darstellung jener Lacke ist in den Patentschriften 112833 und 120322 nur insofern beschrieben worden, als sie danach in wäßriger Lösung oder Suspension vorgenommen werden soll.

Es hat sich nun gezeigt, daß es gelingt,

*) Früheres Zusatzpatent: 120322.

Lacke aus Litholrot R und seinen Isomeren auf trockenem Weg leicht und glatt dadurch zu erzeugen, daß der Farbstoff, zweckmäßig mit einem Substrat vermischt, in trockener Form während des Mahlens, z. B. auf einem Kollergang, mit dem betreffenden Metallsalz unter Zusatz von nur so geringen Mengen Wasser oder eines anderen Lösungsmittels, wie z. B. Alkohol, vermischt wird, daß die Mischung mahl trocken bleibt. Es kann dies z. B. in der Art geschehen, daß eine gesättigte oder konzentrierte Lösung des Metallsalzes während des Mahlens auf einmal oder nach und nach auf das Mahlgut aufgespritzt wird. Die Umsetzung ist innerhalb kurzer Zeit (z. B. 1 bis 2 Stunden) beendet, und es hinterbleibt der fertige Lack in trockener Form, welcher direkt Verwendung finden kann.

Daß eine derartige Lackbildung innerhalb so kurzer Zeit und so vollkommen bei fast völliger Abwesenheit von Wasser usw. sich vollzieht, ist sehr überraschend. Es bedarf keiner Erwähnung, daß der vorstehende Weg gegenüber dem Arbeiten in wäßriger Suspension einen wesentlichen Fortschritt darstellt, indem das Filtrieren und eventuelle Trocknen wegfällt und der sowieso erforderliche Mahlprozeß direkt mit demjenigen der Lackbildung vereinigt ist.

Beispiel 1.

100 kg Spat werden mit 5 kg Litholrot R in Pulver vermengt, während des Mahlens auf

dem Kollergang mit der Lösung von 2,6 kg Chlorbaryum in etwa 7 l Wasser bespritzt und etwa 1 bis 2 Stunden weiter gemahlen. Nach dieser Zeit ist der Barytlack fertig gebildet, welcher direkt Verwendung finden kann.

An Stelle von Wasser kann auch eine entsprechende Menge Alkohol oder eine andere passende Flüssigkeit Verwendung finden.

Beispiel 2.

50 kg Spat werden mit 3 kg freier Farbsäure und 0,85 kg Kreide trocken auf dem Kollergang vermahlen, alsdann mit etwa 2 l Wasser bespritzt und noch kurze Zeit weiter vermahlen.

An Stelle von Kreide kann man auch andere Karbonate oder Metalloxyde bzw. -hydroxyde verwenden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des in den Patenten 112833 und 120322 beschriebenen Verfahrens zur Überführung der dort genannten Azofarbstoffe in ihre Metallacke, darin bestehend, daß die Lackbildung anstatt in wäßriger Suspension hier durch Zusammenmahlen der Komponenten und eventuell des Substrats in mahl trockener Form erfolgt.

E. P. 82 vom 1. Januar 1906. Fr. P. Zusatz vom 18. Januar 1906.

No. 181721. (C. 14349.) Kl. 8 n.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux.

Vom 11. Februar 1906.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Während das Paranitranilinrot für den Ätzartikel in der ausgiebigsten Weise benutzt wird, zeigte sich beim Ätzen des ihm chemisch nahestehenden Naphthylamin-Bordeaux die große Schwierigkeit, daß genügend weiße Ätzeffekte nur schwer zu erreichen sind.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich das erstrebte Resultat erreichen läßt, wenn das Betanaphthol in der Präparation teilweise durch eine seiner Monosulfosäuren, vorzugsweise durch die 2·7-Betanaphtholsulfosäure ersetzt wird.

Die Anwendung von Naphtholsulfosäuren zur Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser ist zwar bereits bekannt, indem

z. B. die 2·7-Naphtholsulfosäure in kleinen Mengen der Betanaphtholpräparation für Paranitranilinrot zugesetzt wird, um ein etwas bläulicheres Rot zu erzielen. Über 8 pCt Säure auf das Betanaphthol berechnet geht man aber nicht hinaus, weil durch höhere Mengen keine merkliche Besserung der Nuance, wohl aber eine erhebliche Verschlechterung der Waschechtheit des Rots eintritt. Für Naphthylamin-Bordeaux hat man bisher die Sulfosäuren nicht gebraucht, da das mit Betanaphthol und Alpha-naphthylamin erhaltene Bordeaux allen Anforderungen, die an den Farbton gestellt werden, entspricht.

Daß durch Zusatz von Sulfosäure, am

besten in Mengen von 25 pCt und darüber, zum Betanaphthol bei Naphthylamin-Bordeaux eine unter normalen Bedingungen leicht zu erreichende vollkommene Ätzbarkeit erzielt würde, war bisher weder bekannt noch vorherzusehen.

Beispiel:

Man imprägniert mit einer alkalischen Lösung von 3 Teilen Betanaphthol und 1 Teil 2·7-Naphtholsulfosäure mit oder ohne Zusatz von Paraseife, trocknet, passiert durch eine Lösung von diazotiertem Alphanaphthylamin, wäscht, trocknet und bedruckt mit einer Ätzpaste, welche 400 g Hyraldit C extra, 140 g

Glyzerin und 560 g Verdickung pro Kilogramm enthält. Die mit der Ätzpaste bedruckte Ware wird in dem auf etwa 140° C erhitzten kleinen Mather-Platt kurz gedämpft, gewaschen und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von leicht ätzbaren Naphthylamin-Bordeaux, darin bestehend, daß man an Stelle des bisher benutzten Betanaphthols ein Gemenge von Betanaphthol und Betanaphtholsulfosäure, am besten 2·7-Säure, verwendet.

Fr. P. 372834 vom 2. März 1906.

No. 162627. (F. 19166.) KL. 8 m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung eines echten ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffes auf der Faser.

Vom 11. August 1904.

Ausgelegt den 10. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Kupplung des m-Amidobenzolazo-m-toluidins mit β -Naphthol auf der Faser zu einem neuen bordeauxroten unlöslichen Azofarbstoff gelangt, der im Vergleich zu den bisher bekannten Farbstoffen ähnlicher Nuance ganz hervorragende Eigenschaften besitzt.

Der nach dem Verfahren des Patentes 155396 aus p-Nitrobenzolazo-o-toluidin und β -Naphthol erhältliche rotbraune unlösliche Azofarbstoff gibt zwar eine dem alten Alizarin granat ähnliche sehr geschätzte Nuance, aber der zur Diazotierung verwendete Azokörper hat den Übelstand, daß er an und für sich schwer löslich ist und beim Diazotieren ziemlich viel Rückstand läßt. Demgegenüber ist der hier verwendete neue Azokörper sehr leicht ohne Rückstand und ohne zu schäumen diazotierbar und gibt auf der mit β -Naphthol in gewöhnlicher Weise präparierten Faser einen sehr hübschen und allen Echtheitsansprüchen genügenden bordeauxroten Azofarbstoff, der in Nuance dem α -Naphthylaminbordeaux sehr nahe kommt, aber vor diesem den großen Vorteil besitzt, sich mit der Hydrosulfitformaldehydverbindung weiß ätzen zu lassen. Seit der Einführung dieser haltbaren Hydrosulfitformaldehydverbindung als bestes Ätzmittel gewisser auf der Faser erzeugter unlöslicher Azofarben war es das Bestreben der Koloristen, auch die mittelst des α -Naphthylamins erzeugte Bordeauxnuance ebensogut wie z. B. Paranitranilin zu ätzen. Die dahin zielenden Versuche haben

aber bis jetzt zu keinem praktisch brauchbaren Resultate geführt.

Daher ist es von der größten technischen Bedeutung, daß es nun mit vorliegendem Verfahren gelungen ist, einen neuen Farbstoff zu finden, der eine dem α -Naphthylaminbordeaux ähnliche Nuance besitzt und außerdem mit der genannten Hydrosulfitätze leicht weiß ätzbar ist.

Beispiel:

Naphtholgrundierung.

20 g β -Naphthol,
40 ccm Natronlauge 22° Bé.,
20 g Paraseife P N,

1 Liter.

Entwickelungsbad.

250 ccm Diazolösung werden mit kaltem Wasser auf

2 Liter verdünnt und mit
40 g Natriumacetat krist. versetzt.

Diazolösung.

{ 22,6 g m-Amidobenzolazo-m-toluidin mit
10 g Tragantwasser (60 g i. L.) und
30 ccm Wasser gut verrieben.

Zufügen:

{ 80 g Eis,
 50 ccm Wasser,
 40 ccm Salzsäure 22° Bé. und langsam
 26 ccm Nitritlösung (290 g i. L.) ein-
 rühren.

Nach erfolgter Diazotierung wird filtriert und mit Wasser auf 250 ccm eingestellt.

Druckfarbe.

250 ccm Diazolösung,
 250 ccm Wasser,
 500 g Tragant (60 g i. L.),
 40 g Natriumacetat krist.

Das zu färbende Material wird mit der Naphtholgrundierung imprägniert, getrocknet

und entweder im Entwicklungsbad ausgefärbt oder mit der Druckfarbe bedruckt und in bekannter Weise fertiggestellt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines echten unlöslichen, leicht ätzbaren bordeauxroten Azofarbstoffes auf der Faser, gekennzeichnet durch die Verwendung von m-Amidobenzolazo-m-toluidin und β -Naphthol, welche in bekannter Weise gekuppelt werden.

Durch die Einführung der neueren Formaldehyd-Hydrosulfitpräparate, die auch α -Naphthylaminbordeaux rein weiß ätzen, ist das Bedürfnis nach einem leichter ätzbaren Bordeaux wesentlich vermindert. Vergl. den Abschnitt über Färb- und Druckverfahren.

No. 176045. (F. 19191.) Kl. 8 m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung schwarzer chlorechter Azofarbstoffe auf der Faser.

Vom 19. August 1904.

Ausgelegt den 13. Juli 1905. — Erteilt den 3. September 1906.

Bei der Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der mit β -Naphthol präparierten Faser war es bisher nicht möglich, ein Schwarz zu finden, das neben den für die Industrie erforderlichen guten Eigenschaften in bezug auf leichte Diazotierbarkeit und genügende Tragechtheit auch dem zur Fertigstellung der Drucke nötigen Chloren in befriedigender Weise widerstanden hätte.

Die bisher in den Handel gekommenen Azoschwarz, wie z. B. solche aus Diazoschwarzsalzen, Mischungen von Dianisidin und Benzidin oder p-Nitranilin, ferner Diamidodiphenylamin, Azophorschwarz usw. haben alle den großen Fehler, daß sie durch Chloren braun oder auch violettbraun werden.

Dieser Mangel an einem chlorechten, schwarzen Azofarbstoff machte sich um so fühlbarer, als gerade die unlöslichen Azofarbstoffe beim Waschen und Seifen sehr leicht etwas ins Weiß bluten, das dann durch nachträgliches Chloren gereinigt werden muß, insbesondere auch bei Mitverwendung anderer Azofarbstoffe, wie p-Nitranilinrot, m-Nitranilinorange, α - und β -Naphthylaminbordeaux, Nitrotoluidinorange, Dianisidinblau, Azorosa usw., die gut chlorecht sind und daher das nachfolgende Chloren gut aushalten.

Es wurde nun gefunden, daß man bei Anwendung gewisser p-p-Diaminoazokörper, die tetrazotiert und auf β -Naphtholgrund gekuppelt werden, zu schwarzen Farbstoffen gelangt, die die gesuchte Eigenschaft, vollkommen chlorecht

Friedlaender. VIII.

zu sein, besitzen. Es sind dies: p-Aminobenzolazo-m-toluidin, p-Aminobenzol-azo-acetyl-m-toluyldiamin und p-Amino-benzolazo-acetyl-m-phenyldiamin.

Diese Basen haben noch dazu die schätzenswerte Eigenschaft, sich diazotieren zu lassen ohne zu schäumen und ohne Rückstand zu hinterlassen, sowie in der Kupplung auf der Faser mit β -Naphthol sehr tiefe, brauchbare Schwarznuancen zu geben. Die in der Patentschrift 92753 genannten Basen mit zwei freien Amidogruppen in einem Kern erzeugen nur unbrauchbare Schwarznuancen, welche außerdem ganz chlorunecht sind. Auch die in der Patentschrift 96361 genannten mono- und dialkylierten Basen geben nur Schwarznuancen, deren Waschechtheit zum Teil nicht ausreichend und deren Chlorechtheit vollkommen ungenügend ist.

Besonders im Gegensatz zu den in diesen Patentschriften erwähnten, nicht acetylierten Basen ergeben hinsichtlich Nuance, Wasch- und Chlorechtheit vorzügliche Resultate, die Tetrazoverbindungen solcher Chrysoidine, deren in Orthostellung zur Azogruppe befindliche Aminogruppe acetyliert ist, wie dies bei den oben an zweiter und dritter Stelle genannten Basen der Fall ist.

Da die auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarbstoffe vermöge ihrer einfachen Anwendungsweise und ihrer guten Echtheitseigenschaften eine erhebliche Bedeutung gewonnen haben, bedeutet das vorliegende Ver-

fahren, zumal da die nach ihm erhaltenen Azoschwarz auch vorzüglich wasch-, seif-, soda-, säure- und lichtecht sind, einen ganz hervorragenden technischen Fortschritt.

Das Verfahren sei an folgenden Beispielen erläutert:

I. Grundierung.

25 g β -Naphthol,
50 ccm Natronlauge 22° Bé.,
20 g Paraseife P N.

1 Liter.

Druckfarbe.

500 g Traganth (60 g i. L.),
400 ccm Tetrazolösung,
40 g Natriumacetat,
60 ccm Wasser.

1 kg.

Tetrazolösung.

22,6 g p-Aminobenzolazo-m-toluidin werden
mit
52 ccm Natriumnitritlösung (290 g i. L.)
und

50 ccm Wasser verrührt und eingetragen in
45 ccm Salzsäure 22° Bé. und
200 g Eiswasser. Nach erfolgter Tetrazotierung wird auf 500 ccm eingestellt.

Der Stoff wird in üblicher Weise mit der β -Naphtholgrundierung foulardiert, getrocknet, ein- oder mehrfarbig bedruckt, getrocknet, gewaschen, geseift und gechlort.

II. Wie Beispiel I, nur werden 26,9 g p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylendiamin anstatt 22,6 g p-Aminobenzolazo-m-toluidin verwendet.

III. Wie Beispiel II, nur werden 28,3 g p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluyldiamin verwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung schwarzer, chlorerchter, unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Aminobenzolazo-m-toluidin, p-Aminobenzolazoacetyl-m-phenylendiamin, oder p-Aminobenzolazoacetyl-m-toluyldiamin tetrazotiert und auf der mit β -Naphthol präparierten Faser kuppelt.

PATENTANMELDUNG B. 40699. Kl. 8m. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung schwarzer bis brauner Disazofarbstoffe auf der Wollfaser.

Vom 12. August 1905.

Zurückgezogen August 1906.

Ausgelegt den 22. März 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung schwarzer bis brauner Disazofarbstoffe auf der Wollfaser, darin bestehend, daß man Wolle bei Lichtausschluß mit salpetriger Säure behandelt und dann ebenfalls bei Lichtausschluß mit aromatischen Aminen kombiniert, die entstandenen

Aminoazofarbstoffe weiter diazotiert und mit Phenolen oder Aminoverbindungen zu Disazofarbstoffen auf der Faser vereinigt.

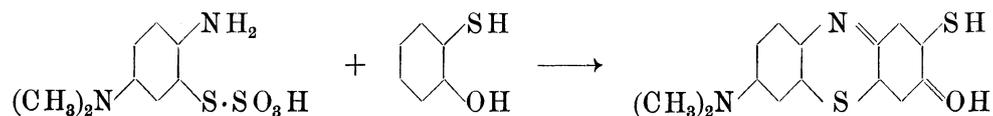
Über die sogenannte Diazotierung der Woll- und Seidenfaser vergl. T. J. Farrak, Journ. soc. dyers & color. 1906, S. 24.

Schwefelfarbstoffe.

Auf diesem Gebiet ist ein weiterer Rückgang in der Zahl der Patente zu konstatieren, eine Erscheinung, die wohl darin ihre Erklärung findet, daß die schon vorhandenen Repräsentanten dieser Gruppe voraussichtlich nicht durch billigere und bessere werden ersetzt werden können. Es gilt dies namentlich für die auch gegenwärtig noch wichtigsten **schwarzen** und **blauen** Schwefelfarbstoffe, die aus bequem zugänglichen und billigen Ausgangsmaterialien hergestellt (Dinitrophenol, Dinitrooxydiphenylamin für Schwarz, verschiedene Indophenole für Blau) überdies auch färberisch nicht viel zu wünschen übrig lassen.

Die Entdeckung der Schwefelfarbstoffe erfolgte bekanntlich zufällig, und auch in der wichtigen Periode der Ausarbeitung der Vidalschen Entdeckung, in der die Färberei mit den auch jetzt noch gangbarsten Farbstoffen bereichert wurde, konnten bei den Darstellungsverfahren nur sehr vage theoretische Vorstellungen zugrunde gelegt werden. Gegenwärtig sind die Anschauungen über Konstitution und Bildungsvorgänge bereits im wesentlichen geklärt; aber diese Erkenntnis scheint zu spät gekommen zu sein, als daß man von ihr noch wichtige praktische Konsequenzen erwarten könnte.

Wie schon wiederholt auseinandergesetzt wurde, können die meisten blauen (und vermutlich auch die schwarzen) Schwefelfarbstoffe mit großer Wahrscheinlichkeit als Mercaptan- resp. Disulfidderivate von Thiazinverbindungen angesehen werden und es lag nahe, unter Zugrundelegung dieser Auffassung an Stelle der üblichen empirischen Darstellungsmethoden (Erhitzen von Indophenolen mit Natriumsulfiden) die bekannte Synthese anzuwenden, die schon in mehreren Fällen für die Gewinnung von Thiazinfarbstoffen (wie Methylblau, Brillantalarinblau) mit Erfolg benutzt wurde. Dieselbe besteht bekanntlich in der Kondensation von (Mono- resp.) Dialkyl-p phenyldiaminthiosulfonsäuren mit Aminen oder Phenolen und es war nicht ausgeschlossen, daß bei Ersatz der letzteren durch ihre Mercaptan- resp. Disulfidderivate typische blaue Schwefelfarbstoffe resultierten. In der Tat ist ein blauer Schwefelfarbstoff, der nach diesem Verfahren aus Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure + Thiobrenzkatechin (bezw. Phenoldisulfid) erhalten wurde, bereits in D. R. P. 140964 (B. VII, 522)



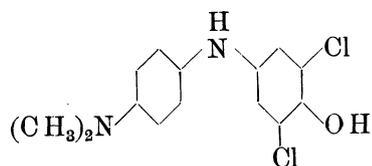
beschrieben, konnte jedoch in Folge der schwierigen Beschaffung des Thiobrenzkatechins nicht praktisch verwertet werden.

Brauchbarere Resultate erhielt die Badische Anilin- und Sodafabrik bei Ersatz des Thiobrenzkatechins durch eine Reihe von Thioderivaten des Hydrochinons, die sich nach D. R. P. 175070 (S. 140) durch Addition verschiedener Schwefelverbindungen

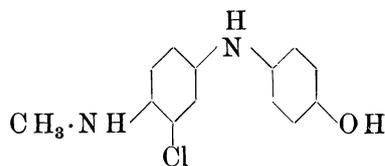
(Thioschwefelsäure, Rhodanwasserstoffsäure, Xanthogensäure usw.) an Chinon und dessen Chlorderivate oder auch durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf gechlorte Chinone (mit reaktionsfähigem Chlor) erhalten lassen. Bei der Kondensation derselben mit Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure muß (abweichend von den bisherigen Erfahrungen) zunächst die Bildung von Orthoxyindophenolderivaten angenommen werden, die weiterhin in geschwefelte Thiazinfarbstoffe übergehen. Letztere, die um so grünstichiger sind, je mehr Schwefel sie enthalten, verhalten sich färberisch und chemisch durchaus wie typische Schwefelfarbstoffe. Führt man die Kondensation mit den Hydrochinonthiosulfonsäuren durch, so gelingt es bei vorsichtigem Arbeiten, die Sulfonsäuregruppe zu konservieren, blaue Farbstoffe zu erhalten, die Wolle aus saurem Bade anfärben und erst bei der Einwirkung von Säuren oder Schwefelalkalien in Schwefelfarbstoffe übergehen. Vergl. hierüber die interessanten Angaben der D. R. P. 167012, 178940, 179225.

Es scheint, daß in einigen Fällen Farbstoffe dieser Provenienz mit den nach dem Indophenol-Schwefelnatrium-Verfahren erhältlichen konkurrieren können. Letzteres überwiegt in den vorliegenden Patenten, und zwar beschreiben dieselben sowohl Modifikationen in der Darstellung von Schwefelfarbstoffen aus bereits früher angewandten, wie die Verarbeitung neuer ad hoc dargestellter Indophenole. So entstehen nach den Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik (namentlich färberisch) sich verschieden verhaltende blaue Farbstoffe, wenn man auf p-Amino- resp. Aryl (nicht Alkyl)-p-amino-p'oxydiphenylamin statt mit Schwefel und Schwefelnatrium mit Schwefel und Natronlauge reagiert (D. R. P. 178088, 178089); die Reaktionstemperatur soll nach D. R. P. 179884 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) bei Anwendung von Natriumpolysulfid zweckmäßig unter 130° gehalten werden, nach D. R. P. 181987 (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) geht die Farbstoffbildung schon in siedender alkoholischer Lösung glatt vor sich.

Erleichtert wird Farbstoffbildung und Schwefelung von Indophenolen, wenn man Natriumsulfide in wäßriger Lösung (schon unter 100°) auf deren o-o-Dichlororderivate (I) (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) einwirken läßt (D. R. P. 161665), wobei die (aus p-Diaminen und o-o-Dichlorphenol) Chloratome eine ähnliche Austauschbarkeit zu besitzen scheinen, wie in Chlorchinonen. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Chlor auch in dem Indophenol (II) aus o-Chloralkylanilin und p-Aminophenol (D. R. P. 172079, Chemische Fabrik Griesheim-Elektron).



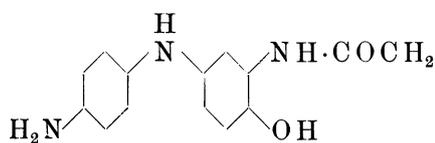
I. D. R. P. 161665.



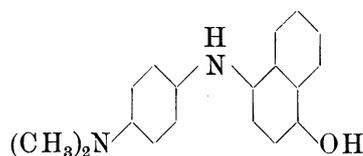
II. D. R. P. 172079.

Nach den üblichen Methoden sollen dann ferner folgende neu dargestellten Indophenole auf blaue bis grüne Schwefelfarbstoffe verarbeitet werden:

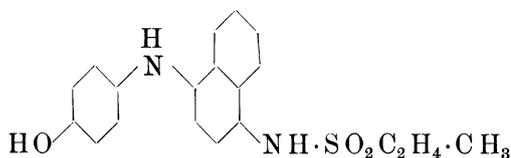
- aus p-Phenylendiamin + Acet-o-aminophenol (III), Kalle & Co. D. R. P. 156478,
- aus p-Diaminen + α -Naphthol (IV), Chr. Ris D. R. P. 179839,
- aus p-Aminophenol + α -Naphthyl-p-tolylsulfamid (V), Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. D. R. P. 187823,
- aus p-Aminophenol + Aryl- α -naphthylaminmonosulfosäuren (VI). Chemische Fabrik vorm. Sandoz. D. R. P. 162156.



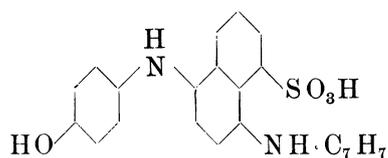
III. D. R. P. 156478.



IV. D. R. P. 179839.

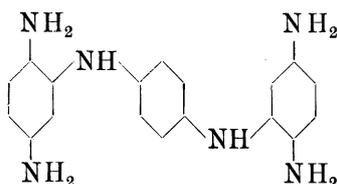


V. D. R. P. 187823.



VI. D. R. P. 162156.

Über die Darstellung von schwarzen Schwefelfarbstoffen liegen Patente von irgendwelchem praktischen Wert nicht vor. Von theoretischem Interesse ist die Beobachtung von A. Cassella & Co. (D. R. P. 167779), daß durch trocknes Erhitzen von Tetraaminodiphenyl-p-phenyldiamin mit Schwefel auf 200° und nachherige Behandlung mit Natrium-



polysulfid ein echter schwarzer Schwefelfarbstoff erhalten wird.

Daß man auf dem Wege des empirischen Herumprobierens zu rein **roten** Schwefelfarbstoffen kommen wird, ist einigermaßen unwahrscheinlich, um so mehr, als die bisherige Methode der Natriumpolysulfidschmelze — namentlich auf Mischungen aromatischer Verbindungen angewandt — selten zu einheitlichen Produkten führt und rote Nuancen besonders leicht und ungünstig durch Beimengungen beeinflusst werden. Es resultieren dann höchstens „rötliche“ Töne. Derartige Farbstoffe wurden erhalten aus Gemischen von Resorzin mit Dimethylanilin (J. R. Geigy & Co. D. R. P. 161516) oder Formanilid (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning D. R. P. 160395). Sie entsprechen schon ihrer Nuance wegen kaum einem praktischen Bedürfnis.

Aussichtsreicher scheint es hier in anderer Weise vorzugehen und Erwägungen zugrunde zu legen, auf die ich schon wiederholt hingewiesen habe.

Nimmt man, wofür verschiedene Beobachtungen sprechen, an, daß die Nuance eines Farbstoffs irgendeiner Kategorie durch den Eintritt von Disulfidgruppen in den Benzolkern nicht wesentlich, jedenfalls nicht prinzipiell, verändert wird, so muß es möglich sein, typische rote Schwefelfarbstoffe zu erhalten durch Einführung von SH- resp. S-S-Gruppen in bereits bekannte rote Farbstoffe. Allerdings müssen derartige geschwefelte Derivate noch weiter die vorläufig nicht vorauszusehende Eigenschaft besitzen, sich als Mercaptane außerordentlich leicht an der Luft zu unlöslichen Disulfiden oxydieren zu lassen und ferner als Mercaptane von vegetabilischen Fasern in alkalischem Bade kräftig adsorbiert zu werden.

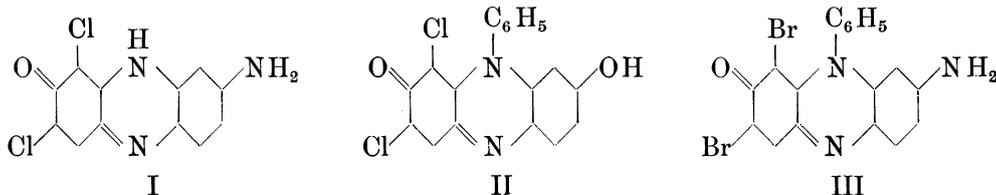
Endlich muß das Molekül gegen Reduktionsmittel (Schwefelnatrium usw.) eine für den Färbeprozess ausreichende Widerstandsfähigkeit besitzen.

Die letzteren Eigenschaften zeigen bekanntlich namentlich die verschiedenen Chinonimidfarbstoffe, und die vorliegenden Patente enthalten denn auch eingehende Versuche, um die zunächst in Betracht kommenden roten Repräsentanten dieser Gruppe (Safranine, Rosinduline usw.) in Schwefelderivate überzuführen. Sie schließen z. T. an

Beobachtungen an, die schon vor einiger Zeit von L. Cassella & Co. (D. R. P. 126175, B. VI S. 680) bei der Schwefelung von Aminooxyphenazin und analogen Produkten gemacht wurden, die beim Erhitzen mit Natriumpolysulfiden in bräunlich-violette Schwefelfarbstoffe übergehen. Neu ist hier die interessante von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning gemachte Beobachtung, daß ein Zusatz von Kupferverbindungen zur Polysulfidschmelze die Nuance der resultierenden Farbstoffe wesentlich röter macht (bei blauen und schwarzen Schwefelfarbstoffen findet unter diesen Bedingungen bekanntlich eine Nuancenverschiebung nach Grün statt).

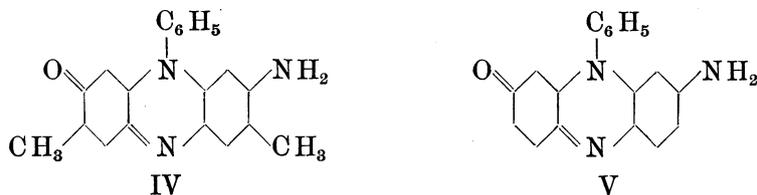
Bei der Schwefelung der sauerstoffhaltigen Azinfarbstoffe (Oxyaminophenazine, Safraninone usw.) dürfte der Eintritt des Schwefels beim Erhitzen mit wäßrigen Polysulfiden in die Phenolseite erfolgen; die Substitution geht unter diesen Bedingungen schon bei relativ niedriger Temperatur vor sich. Erleichtert wird sie noch wesentlich, wenn man an Stelle obiger Verbindungen die in der o-Stellung zum Sauerstoff mono- oder dichlorierten Derivate anwendet.

Man erhält dieselben nach bekannten Reaktionen durch gemeinsame Oxydation von o-Chlor(Dichlor)-p-Aminophenol mit m-Phenyl(Toluylen-)diamin (I) resp. Phenyl-m-amino-



phenol (II) oder auch durch Bromieren von (Pheno-)Safraninon (III) und die Reaktionsfähigkeit der Halogene gegen Schwefelalkalien dürfte hier auf die gleiche Ursache zurückzuführen sein wie bei den gechlorten Chinonen (siehe oben).

Die Aminseite dieser Farbstoffe scheint schwieriger geschwefelt zu werden. Es bedarf hierzu (wie auch beim Anilin selbst) eines trockenen Erhitzens mit Schwefel auf höhere Temperatur, wobei dann die Substitution gleichfalls in der o-Stellung zur NH_2 -Gruppe vor sich gehen dürfte. Es ist deshalb verständlich, daß diese Art der Schwefelung nicht bei sämtlichen Aminoazinen durchführbar ist; so liefert das aus dem Toluosafranin des Handels erhältliche Toluosafraninon IV mit nur einer unbesetzten o-Stellung beim Erhitzen mit Schwefel kein Thioderivat, wohl aber das Phenosafraninon V (D. R. P. 168516 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) mit zwei freien o-Wasserstoffatomen

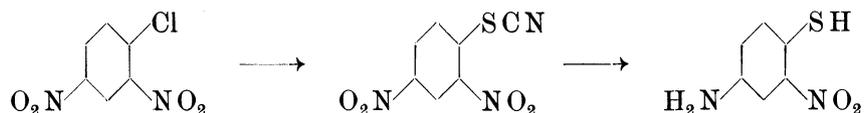


zur NH_2 -Gruppe. Typische Schwefelfarbstoffe (mit Affinität zur Baumwolle) scheinen auf diesem Wege nicht zu entstehen, und es bedarf noch weiteren Schwefelns (der Phenolseite) mit Natriumpolysulfiden, um die zunächst gebildeten Thioderivate in solche umzuwandeln (D. R. P. 177493), wobei diese zweite Schwefelung mit oder ohne Zusatz von Kupferverbindungen durchgeführt werden kann.

Den gleichen Zweck verfolgen mit denselben Mitteln eine Anzahl älterer Patente der Firma Kalle & Co. (D. R. P. 152373, 160790, 160816, 165007). Hier sollen rote Rosindulinfarbstoffe in Thioderivate übergeführt, nachdem die Phenylgruppen derselben durch Einführung von Hydroxylgruppen der Schwefelung zugänglicher gemacht wurden.

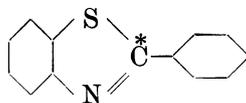
Die Darstellung der betr. Oxyphenyrosinduline, unter Verwendung von p-Aminophenol als Komponente bei ihrer Synthese, ist schon in früheren Patenten beschrieben. Bei der Schwefelung mit wäßrigen Natriumpolysulfiden erfolgt auch hier verhältnismäßig leicht eine Substitution in den Phenolkomplexen.

Endlich liegt auch (seitens der Gesellschaft für chemische Industrie, D. R. P. 161462) ein Versuch vor, durch Verarbeitung bereits schwefelhaltiger Komponenten (Aminomercaptanen) auf synthetischem Wege zu roten Schwefelfarbstoffen der Azogruppe zu gelangen. Das durch Umsetzung von Chlordinitrobenzol mit Rhodansalzen leicht zugängliche Dinitrorhodanbenzol geht bei partieller Reduktion in Nitroaminophenylmercaptan



resp. dessen Disulfid über, das sich diazotieren und in üblicher Weise auf Azofarbstoffe verarbeiten läßt. Dieselben zeigen in der Tat färberisch das Verhalten der typischen Schwefelfarbstoffe und werden im Schwefelnatriumbade von Baumwolle mehr oder weniger leicht fixiert. Leider sind aber die bisher dargestellten Kombinationen wenig brauchbar und zeigen eine ungenügende Wasch- oder Lichtechtheit, während die Nuance häufig wenig zu wünschen übrig läßt. Umgekehrt befriedigen die aus Safraninonen erhältlichen roten Schwefelfarbstoffe, die von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning als Thiogenviolett und Thiogenpurpur in den Handel gebracht werden, ziemlich hinsichtlich der Echtheit, zeigen aber eine trübe und stumpfe Nuance, so daß das Problem noch nicht als gelöst zu betrachten ist.

Während jedoch für die blauen und roten Schwefelfarbstoffe wenigstens die Anfänge rationellerer Darstellungsmethoden zu verzeichnen sind, basiert die Fabrikation der **gelben** und **braunen** Schwefelfarbstoffe im wesentlichen immer noch auf rein empirischen Beobachtungen, wengleich die Summe derselben schon einen genaueren Einblick in die chemischen Vorgänge gestattet. Schon früher *) konnte darauf hingewiesen werden, daß sowohl die Bildungsbedingungen der gelben Schwefelfarbstoffe (trockenes Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur) wie ihre Eigenschaften und die Natur der zu ihrer Darstellung dienenden Ausgangsmaterialien mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hinweisen, in ihnen Derivate (Mercaptane) mehr oder weniger komplizierter Thiazolverbindungen anzunehmen, wobei die in in der Muttersubstanz:



schon nachweisbare gelbe Färbung durch das Vorhandensein auxochromer Gruppen oder durch Kondensationsvorgänge verstärkt werden dürfte. Für das Zustandekommen eines solchen Thiazolkomplexes erforderlich sind von Ausgangsprodukten: aromatische Amine, die sich in der o-Stellung zum Stickstoff schwefeln lassen und die Anwesenheit eines aliphatischen Kohlenstoffes (C*) im Molekül, das sowohl als Acyl-(z. B. Formyl)gruppe an Stickstoff wie als Methylgruppe an den Benzolkern gebunden sein kann. Diese Bedingungen können an ein und demselben Benzolderivat erfüllt sein; es können aber auch zwei verschiedene aromatische Verbindungen durch Erhitzen mit Schwefel zu einem Thiazolderivat verkettet werden, wofür die vorliegenden wie frühere Patente zahlreiche Beispiele bieten.

*) Vergl. Bd. VII 482.

Die auch bei den neueren Verfahren bevorzugten Amine sind Benzidin einerseits, m-Toluyldiamin und dessen Derivate andererseits, wie aus der Zusammenstellung am Schluß dieses Abschnittes ohne weiteres ersichtlich ist.

Färberisch läßt die Mehrzahl der gelben Schwefelfarbstoffe, sowohl hinsichtlich Reinheit der Nuance wie in bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen Licht noch zu wünschen übrig.

Den Schluß dieses Abschnittes bildet eine Reihe von Patenten, die Färbe- oder Druckmethoden für Schwefelfarbstoffe zum Gegenstand haben. Es war der natürliche Wunsch der Farbenfabriken, das Anwendungsgebiet dieser Farbstoffe möglichst zu erweitern und Methoden ausfindig zu machen, nach denen auch andere Textilstoffe als Baumwolle, in erster Linie tierische Fasern, rein oder in gemischten Geweben, ferner Leder, Papier usw. gefärbt werden konnten. Die Schwierigkeit liegt hier, wenn man die üblichen Färbeverfahren anwenden will, in der Empfindlichkeit des zu färbenden Materials gegen Schwefelnatriumlösungen. Man kann sie bis zu einem gewissen Grade umgehen, einmal indem man die animalischen Fasern, Leder usw. durch irgendeine Behandlung oder ein beim Färben zuzusetzendes Reagens widerstandsfähiger macht, oder durch Ersatz des Schwefelnatriums durch andere Reduktionsmittel. Beide Gesichtspunkte kommen in den vorliegenden Patenten zum Ausdruck; doch haben die bisherigen Vorschläge nicht viel Anklang in der Praxis gefunden.

Schwarze und blaue (blaugrüne) Schwefelfarbstoffe.

- | | |
|-------------------|--|
| 186860. | Kalle & Co. Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes aus Azoderivaten des o-Nitrophenols. |
| D. R. P. 158927.* | Société chim. des usines du Rhône. Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes aus Dinitrosalicylsäure. |
| 169856.* | G. E. Junius und R. Vidal. Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe aus p-Nitrosophenol. |
| 167769. | L. Cassella & Co. Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen von Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen mit Schwefel. |
| 167012. | Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe durch Kondensation von alkylierten p-Phenylendiaminthiosulfosäuren mit geschwefelten Hydrochinonderivaten. |
| 178940. | |
| 179225. | |
| 178088. | Dieselbe. Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aus den Alkyl- (resp. Aryl-)derivaten des p-Amino-p'-oxydiphenylamins, Alkali und Schwefel. |
| 178089. | |
| 179884. | Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes aus p-Amino-p'-oxydiphenylamin in einer Natriumpolysulfidschmelze unter 130°. |
| 181987. | Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aus Indophenolen und Natriumpolysulfid in alkoholischer Lösung. |
| 161665. | Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen aus Dialkyl-p-phenylendiaminen und o-o-Dichlorphenol. |
| 172079. | Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen aus Monoalkyl-amino-o-chlorphenol und p-Aminophenol usw. |

156478. } Kalle & Co. Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes aus dem
Pat.anm. K. 27148.* } Indophenol aus o-Acetaminophenol und p-Phenylendiamin.
162156. Chemische Fabrik vorm. Sandoz. Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen aus p-Aminophenol und Aryl- α -naphthylamin-6, 7, 8-monosulfosäure.
- D. R. P. 187823. Chemische Fabrik Griesheim - Elektron. Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen aus p-Aminophenol und α -Naphthyl-p-tolylsulfamid.
179839. Dr. Chr. Ris. Darstellung blauer bis violetter Schwefelfarbstoffe aus den Indophenolen aus p-Diaminen und α -Naphthol.
170132. Dr. K. von Fischer. Darstellung grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe aus Resorzin und aromat. Mononitroverbindungen.

Rote (rötliche, rot- bis blauviolette) Schwefelfarbstoffe.

- D. R. P. 161516.* Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Darstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe aus Resorzin und Dimethylanilin.
160395. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe aus Resorzin und Formanilid.
- Pat.anm. T. 10747. } Dr. V. Traumann. Darstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe aus
10788. } Resorzin und p-Aminobenzylalkohol, Diaminodiphenylmethan usw.
10789. }
- K. 27209. E. Köchlin. Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffes aus Nitrotoluolsulfosaurem Natrium Dehydrothio - p - toluidinsulfosaurem Natrium und Chlordinitrobenzol.
- D. R. P. 168516. }
177493. }
179960. }
179961. }
178982. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
171177. } von rot- bis blauvioletten Schwefelfarbstoffen aus Oxyamino-
177709. } phenoazinen, deren N-Alkyl und Arylderivaten (Safraninonen)
179021. } resp. deren Chorderivaten, event. unter Zusatz von Kupfer-
181125. } verbindungen zur Natriumpolysulfidschmelze.
174331. }
181327.* }
187868. }
160790. } Kalle & Co. Darstellung roter Schwefelfarbstoffe aus Oxyphenyl
160816. } rosindulinen.
165007. }
161462. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung geschwefelter Azofarbstoffe aus Diaminodinitrodiaryldisulfid.

Gelbe und braune Schwefelfarbstoffe.

- D. R. P. 159725.* Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes aus Diaminophenylrhodanid.

- D. R. P. 159097. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
 167820. } gelber Schwefelfärbstoffe aus Diformyl-p-phenylendiamin resp.
 170476. } -benzidin + m-Toluyldiamin oder aus Diformyl-m-toluylen-
 diamin + p-Phenylendiamin.
166865. } Dieselbe. Darstellung gelber Schwefelfärbstoffe aus Benzidin
 166981. } + Acet(o-, m-, p-)toluidin oder dem Einwirkungsprodukt von
 171118. } 2 Mol. CS₂ auf m-Toluyldiamin.
 171871. }
163143. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 166864. } gelber Schwefelfärbstoffe aus Benzidin + m-Toluyldiamin
 resp. dem Einwirkungsprodukt von 1 Mol. CS₂ auf m-Toluylen-
 diamin.
156177. } Dieselben. Darstellung gelber Schwefelfärbstoffe aus Oxalyl-m-
 157103. } toluyldiamin (+ m-Toluyldiamin) oder aus Monoacet-1·2·4-
 161515. } triaminobenzol.
166680. L. Cassella & Co. Darstellung eines gelben Schwefelfärbstoffes
 aus dem Harnstoffderivat des Acet-1·2·4-triaminobenzols.
180162. Dieselben. Darstellung gelber Schwefelfärbstoffe aus Dehydro-
 thiotoluidin (Primulin) + Benzidin (Thiobenzidin).
- 158662.* } K. Oehler. Darstellung gelber Schwefelfärbstoffe aus Benzidin
 160109. } + Disulfotoluol-m-toluyldiamin resp. den Azofärbstoffen aus
 Monoacetyl-m-toluyldiamin.
160041. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung eines gelben
 Schwefelfärbstoffes aus Benzidin und m-Aminotolylthioharnstoff.
157862. } Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer. Darstellung
 163001.* } gelber Schwefelfärbstoffe aus Benzidin + Nitro-p-toluidin resp.
 Pat.anm. P. 15366.* } Nitroäthylenyl-o-phenylendiamin.
- D. R. P. 175829. Dr. D. Maron. Darstellung gelber bis olivgrüner Schwefelfärb-
 stoffe aus Benzidin + den Methenylderivaten des o-Amino-p-
 nitro-p'-oxy-diphenylamins.
-
162227. Kalle & Co. Darstellung brauner Schwefelfärbstoffe aus Bismarck-
 braun.
170475. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
 brauner Schwefelfärbstoffe aus m-Toluyldiamin + m-Phenyl-
 diamin.
172016. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung brauner
 Schwefelfärbstoffe aus Alkyl-m-aminophenolen + Phenolen oder
 Aminen.
167429. K. Oehler. Darstellung brauner Schwefelfärbstoffe aus Methylendi-
 resorzin + m-Diaminen.
- Pat.anm. T. 9654.* } Dr. W. Traumann. Darstellung brauner Schwefelfärbstoffe aus
 9673.* } dem Einwirkungsprodukt von Dinitrochlorbenzol auf Form-
 9752.* } aldehyd-Anilin-Resorzin resp. aus Dimethyl-p-aminobenzoessäure.

Färbe- und Druckmethoden für Schwefelfarbstoffe.

- Pat.anm. F. 19945. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung flüssiger oder pastenförmiger Schwefelfarbstofflösungen mittelst Schwefelnatrium.
- D. R. P. 185688.* Kalle & Co. Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumacetat.
- Pat.anm. G. 18738.* Gesellschaft für chemische Industrie. Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen auf der Faser mit alkalischen Hypochloriten.
- D. R. P. 175077. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Nuancieren von Schwefelfarbstoffen mit Chrombeizenfarbstoffen.
173685. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Färben von Halbwolle usw. mit Schwefelfarbstoffen unter Zusatz von Milchsäure.
159691. }
161774. } L. Cassella & Co. Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen
161775. } unter Zusatz von Glukose resp. Formaldehyd(hydrosulfit) und
163621. } Tannin.
186689. Dr. C. Schwalbe. Färben von Papier mit Schwefelfarbstoffen.
- Pat.anm. A. 10154.* Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Herstellung von Farblacken aus blauen (blauroten) Schwefelfarbstoffen.
- Pat.anm. F. 18748. }
20262. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Drucken
und Klotzen von Schwefelfarbstoffen unter Zusatz von Natron-
lauge (und Hydrosulfiten).
- D. R. P. 168598. }
Pat.anm. C. 13799. } L. Cassella & Co. Drucken von Schwefelfarbstoffen unter Zu-
satz von Glycerin- resp. Formaldehyd-Schwefelalkalien.
- D. R. P. 184200. }
Pat.anm. C. 10881. } Chemische Fabriken vorm. Weiler ter-Meer. Drucken
von Schwefelfarbstoffen mittelst Alkali und Schwefel.
- D. R. P. 192593. }
-

No. 186860. (K. 24399.) Kl. 22d. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Schwefelfarbstoffes.

Vom 17. Dezember 1902.

Ausgelegt den 7. Dezember 1903. — Erteilt den 27. Mai 1907.

In der Patentschrift 98437 ist ein Verfahren zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffes beschrieben, welches darin besteht, daß man 1-, 2-, 4-Diaminophenol mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt. Denselben Farbstoff kann man auch erhalten, wenn man unter entsprechenden Bedingungen o-Amino-p-nitrophenol verschmilzt. Es hat sich nun bei einem eingehenden Studium des diesbezüglichen Reaktionsverlaufes ergeben, daß man mit wesentlichem Vorteil an Stelle von o-Amino-p-nitrophenol die Azofarbstoffe verwendet, welche aus diazotierten, flüchtigen, aromatischen Aminen und o-Nitrophenol entstehen. Ob die in beiden Fällen entstehenden Farbstoffe qualitativ identisch sind oder nicht, bleibe dahingestellt. Anscheinend sind die Farbstoffe verschieden, jedenfalls aber wird durch die Anwendung der genannten Azofarbstoffe an Stelle von o-Amino-p-nitrophenol ein erheblicher technischer Fortschritt insofern erzielt, als ohne Beeinträchtigung des Endproduktes die Schmelzdauer wesentlich abgekürzt wird.

Beispiel:

Eine Lösung von 42 kg Schwefelnatrium, 8,5 kg Schwefel in 100 l Wasser erhitzt man in einem mit Destillationsrohr versehenen Kessel auf 70° und fügt alsdann 24,5 kg Benzolazo-o-nitrophenol hinzu. Die Mischung wird nun unter Abdestillieren des Anilins und Ersatz des verdampfenden Wassers 5 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Der dann fertig gebildete Farbstoff ist dann teilweise in Lösung,

teilweise abgeschieden; durch Aussäuern mit Salzsäure wird er vollständig ausgefällt, filtriert und getrocknet. Wird die Schwefelmenge des obigen Ansatzes auf 20 kg erhöht, so resultiert ein grünstichigeres Schwarz. Das neue Produkt ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Schwefelalkalien und verdünnten Alkalien löst es sich mit blaugrüner Farbe, durch verdünnte Säuren wird der Farbstoff völlig ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe.

Gegenüber dem Verfahren der britischen Patentschrift 18756 aus dem Jahre 1900 weist das vorliegende einen wesentlichen technischen Fortschritt auf. Abgesehen davon, daß das dort als Ausgangsmaterial verwendete p-Nitroanilin-azo-o-nitrophenol teurer ist als der entsprechende Anilinazofarbstoff, bei dessen Verarbeitung zudem das ganze Anilin wiedergewonnen wird, kommt noch in Betracht, daß der Farbstoff nach der genannten Patentschrift weniger ausgiebig und trüber ist als der nach vorliegendem Verfahren erhaltliche.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus o-Nitrophenol mit den Diazoverbindungen leicht flüchtiger Amine dargestellten Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkalien verschmilzt.

Fr. P. 347278 vom 3. Dezember 1903. E. P. 26379 (1903). Vergl. B. VII S. 526.

No. 158927. (S. 18815.) Kl. 22d. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE,
ANCT. GILLIARD, P. MONNET & CARTIER IN ST. FONS B. LYON.

Verfahren zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffes.

Vom 1. Dezember 1903.

Erloschen April 1906.

Ausgelegt den 7. November 1904. — Erteilt den 30. Januar 1905.

Wird Dinitrosalizylsäure nach den Angaben der britischen Patentschrift 18762 vom Jahre 1897 mit Schwefelnatrium und Schwefel behandelt, so erhält man einen schmutzigen braunen Farbstoff, der keinerlei bemerkenswerte Eigenschaften besitzt.

Einen ähnlich minderwertigen Farbstoff erhält man, wenn man gemäß der amerikanischen Patentschrift 711038 die Dinitrosalizylsäure mit Schwefelalkali, Soda und Schwefel am Rückflußkühler kocht. Der Siedepunkt der nach Beispiel 2 dieser Patentschrift her-

gestellten Lösung liegt nicht wesentlich über 100°, etwa bei 103°.

Verfährt man jedoch in der Weise, daß die Lösung zunächst konzentriert wird, ehe sie weiter am Rückflußkühler erhitzt wird, so entsteht aus der Dinitrosalizylsäure ein wertvoller schwarzer Farbstoff von hoher Färbekraft, der Baumwolle mit blaurotem Stich anfärbt.

Beispiel:

Man löst 23 Teile Dinitrosalizylsäure in einer Lösung von 32 Teilen Schwefelnatrium trocken, 10 Teile Solvaysoda in 100 Teilen Wasser und erwärmt unter Umrühren auf 100°; dann fügt man 15 Teile Schwefel zu und läßt die Mischung langsam eindampfen, bis die Masse bei 120° siedet, bei welcher Temperatur während 10 Stunden am Rück-

flußkühler gekocht wird. Man trocknet dann zweckmäßig bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur.

Das Schmelzprodukt löst sich in Schwefelnatriumlösung mit intensiv blauer Farbe. Die Mengenverhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffes aus Dinitrosalizylsäure durch Kochen mit Schwefelalkali, Soda und Schwefel, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zunächst so weit konzentriert wird, daß ihr Siedepunkt etwa 120° ist, worauf man diese konzentrierte Lösung längere Zeit am Rückflußkühler kocht.

No. 169856. (J. 8076.) KL. 22d. GUSTAV EDUARD JUNIUS IN ASNIERES, FRANKR. UND RAYMOND VIDAL IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes.

Vom 6. Oktober 1904.

Erloschen Juli 1906.

Ausgelegt den 4. Dezember 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Die aus mehr oder weniger substituierten fertigen oder zu bildenden Diphenylaminen erhaltenen direkten Schwefelfarbstoffe färben je nach der Art ihrer Herstellung oder Anwendung entweder in blauen oder schwarzen oder grünlichen Nuancen. Sie können verschiedene Oxydations- oder Reduktionsgrade darstellen und so mit oder ohne Mitwirkung eines Oxydationsmittels mehr oder weniger leicht die Baumwollfaser schwarz oder blau färben. Die Vermehrung der basischen Funktionen in diesen Farbstoffen erhöht die Fähigkeit der Selbstoxydation, die gemäß den wichtigsten Produkten dieser Gruppe sich zwischen dem aus p-Nitrophenol oder p-Aminophenol oder p-Aminoxydiphenylamin hergestellten Schwarz (Vidalschwarz) und dem aus o-p-Dinitrophenol oder o-p-Diaminophenol oder o-p-Diamino-p-oxythiodiphenylamin hergestellte Schwarz (Immedialschwarz) einschließt. Diese Eigenschaft der Selbstoxydation ist jedoch weder für die einen noch für die andern dieser Farbstoffe eine absolute, denn das direkt aus p-Aminophenol oder p-Aminoxydiphenylamin und Schwefel erhaltene Schwarz färbt immer direkt blauschwarz oder blau ohne Oxydation, während das aus o-p-Dinitrooxydiphenylamin selbst nach D.R.P. 103861 erhaltene Schwarz nach G. Schultz (Chemie des Steinkohlenteers) grünschwarz färbt. Dasselbe kann gesagt

werden von dem aus o-p-Dinitro- oder o-p-Diaminophenol oder dem entsprechenden Diphenylamin hergestellten schwarzen Farbstoff, der unter gewissen Umständen eine grünliche Nuance ergeben kann. Wie Indigo bilden diese Farbstoffe Küpen durch Lösen in wäßrigen Schwefelalkalien, Gemischen von kaustischem Alkali und Zink oder Zinnchlorür und Zink. Die oxydierende Wirkung der Luft entwickelt diese Farbstoffe, fällt sie aus ihren Lösungen und fixiert sie auf die Faser. Endlich bleiben noch bei der Bereitung dieser Farbstoffe oder in den fertigen Farbstoffen selbst gewisse Mengen der Thiodiphenylamine oder Diphenylamine, aus denen sie sich gebildet haben.

Die Erfinder haben nun einen neuen Farbstoff hergestellt, der sich gegenüber den beschriebenen besonders dadurch auszeichnet, daß er keine Leukoderivate im Reduktionsbade bildet und aus diesem Grunde trotz der oxydierenden Wirkung der Luft unbegrenzte Zeit in Lösung bleibt und Baumwolle direkt färbt in Nuancen, auf die Oxydationsmittel keinen Einfluß haben. Diese Eigenschaften geben dem Farbstoff eine solch außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Seife und kochende alkalische Laugen, daß die gefärbten Gegenstände ohne jede weitere Behandlung nicht abfärben, wenn man sie zusammen mit

weißer Baumwolle in einer kochenden Soda-Lösung behandelt. Ferner kann Gewebe vollkommen gleichmäßig und fleckenlos ohne Vorichtsmaßnahmen gefärbt werden.

Man erhält den neuen Farbstoff durch Einwirkung von Schwefel allein oder Schwefel und Schwefelalkalien oder kaustischen Alkalien auf ein bestimmtes Produkt, das man durch Einwirkung einer beschränkten Quantität Schwefelnatrium auf p-Nitrosophenol, p-Nitrophenol oder Oxyazobenzol erhält. Dieses Zwischenprodukt kennzeichnet sich dadurch, daß es selbst Baumwolle direkt rotbraun färbt und nach Abscheidung des Schwefels und der Schwefelalkalien durch Behandlung mit reinem Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt; es ist in konzentrierter Schwefelsäure mit schwarzer Farbe löslich, unlöslich in konzentrierter Sodalösung und in konzentrierten Lösungen von Schwefelnatrium, löslich dagegen mit rötlich-violetter Farbe in einer verdünnten Lösung von Natriumhydroxyd oder Schwefelnatrium. Man erhält dieses Zwischenprodukt, indem man im Ölbad bei einer Temperatur von 140 bis 290° die oben angegebenen Rohprodukte mit etwa 50 Cpt derjenigen Quantität Schwefelnatrium behandelt, die theoretisch erforderlich ist, um p-Aminophenol zu bilden. Wenn man p-Nitrosophenol anwendet, ist es nötig, die Ausführung in der Kälte zu beginnen. Dieser Zwischenfarbstoff wird nun mit Schwefel allein oder Schwefel und Natriumhydroxyd oder Schwefelnatrium bei einer Temperatur von 150 bis 250° im Ölbad in einem mit Rührwerk versehenen Behälter behandelt; nach vollkommenem Trockenwerden wird der erhaltene Farbstoff gepulvert.

Beispiel 1.

123 kg p-Nitrosophenol werden mit ungefähr der gleichen Menge Schwefelnatrium gemischt und nach Bildung des Zwischenproduktes mit 64 kg Schwefel und 40 kg Natriumhydroxyd, die vorher in wenig Wasser heiß gelöst sein können, erhitzt. Die Reaktion beginnt, wenn die Temperatur des Ölbad es ungefähr 150° beträgt und endet bei ungefähr 250° nach vollständiger Trocknung der Masse,

welche porös wird und sich leicht pulvern läßt. Das Verfahren dauert je nach der Menge der behandelten Produkte vier bis sechs Stunden.

Beispiel 2.

140 kg Nitrophenol werden mit 240 kg Schwefelnatrium geschmolzen; das entstandene Zwischenprodukt wird dann weiter mit 80 kg Schwefelnatrium und 50 kg Schwefel erhitzt.

Beispiel 3.

20 kg Oxyazobenzol werden mit 16 kg Schwefelnatrium geschmolzen; das entstandene Zwischenprodukt wird dann weiter mit 4 kg Natriumhydroxyd und 5,5 kg Schwefel verschmolzen.

Das Endprodukt hat folgende Eigenschaften: Löslich in Schwefelalkalien; wird durch Mineralsäuren schwarz ausgefällt; enthält keine Diphenylamine oder sekundäre Thiodiphenylamine; bildet mit reduzierenden Substanzen keine Leukobasen; hält sich unbegrenzte Zeit in Lösung an der Luft; färbt Baumwolle direkt intensiv schwarz in schwach grünlichen, rötlichen oder bläulichen Nuancen je nach Art der Herstellung; widersteht den alkalischen Laugen, widersteht Chlor.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines direkt färbenden Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, daß der rotbraune Farbstoff, welcher durch Behandlung von p-Nitrosophenol, p-Nitrophenol oder Oxyazobenzol mit etwa der Hälfte der zur Umwandlung in Aminophenol erforderlichen Menge Schwefelnatrium entsteht, mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelnatrium oder Schwefel und Natriumhydroxyd erhitzt wird.

Fr. P. 349873 vom 21. April 1905. E. P. 644 vom 12. Februar 1905. Hierher gehören auch E. P. 23733 und 23740 vom 17. November 1905, R. Vidal.

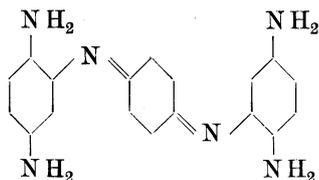
No. 167769. (C. 13323.) KL. 22d.
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung schwarzer Sulfinfarbstoffe.

Vom 21. Januar 1905.

Ausgelegt den 5. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Wird das von Bandrowski (Berichte d. deutsch. chem. Ges. 27, S. 480) durch Oxydation von Paraphenylendiamin erhaltene Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen der Konstitution:



— oder das durch Reduktion daraus entstehende Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin — mit Schwefel erhitzt, so erhält man einen schwer löslichen schwarzen Körper. Erwärmt man das Schmelzprodukt mit einer konzentrierten Lösung von Schwefelalkali, so geht es in Lösung; hierbei bildet sich ein grünschwarz färbender Sulfinfarbstoff von hervorragender Intensität und Echtheit. Zu dem gleichen Farbstoff kann man auch direkt gelangen, wenn man die erwähnten Ausgangsmaterialien mit hochgeschwefeltem Polysulfid erhitzt.

Das in der Patentschrift 135562 benutzte Oxydationsprodukt des p-Phenylendiamins ist von dem im vorliegenden Falle verwendeten völlig verschieden. In der Tabelle, S. 5 der Patentschrift, Kolonne 2, ist genau angegeben, wie das p-Phenylendiamin zu oxydieren ist, und zwar wird eines der stärksten Oxydationsmittel, nämlich Chlorat, unter Zusatz von Kupfersalzen angewendet. Man erhält danach einen dem Emeraldin nahestehenden Farbstoff von den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften, der sich in jeder Beziehung von dem Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen unterscheidet, das bekanntlich durch das schwächste aller Oxydationsmittel (Einleiten eines Luftstroms) gewonnen wird. Die aus verschiedenen Produkten erhältlichen Schwefelfarbstoffe sind von entsprechend andersartigem Charakter. Während der aus dem komplizierten Oxy-

dationsprodukt der Patentschrift 135562 abgeleitete Schwefelfarbstoff, wie im Beispiel 2 dieser Patentbeschreibung zutreffend angegeben ist, ein rötliches Graubraun färbt, erhält man mit dem Schwefelfarbstoff aus Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen ein Schwarz.

Beispiel 1.

100 kg Tetraaminodiphenylazophenylen werden mit 100 kg Schwefel gemischt und in einem Backofen etwa 5 Stunden auf 200° erhitzt. Das erkaltete Schmelzprodukt wird gemahlen und in die dreifache Menge geschmolzenes kristallisiertes Schwefelnatrium bei 115° eingetragen. Man hält etwa 2 Stunden bei dieser Temperatur, verdünnt dann mit Wasser, filtriert die Lösung und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff in üblicher Weise aus.

Beispiel 2.

40 kg Tetraaminodiphenylazophenylen werden bei 120° in geschmolzenes Polysulfid, bestehend aus 120 kg kristallisiertem Schwefelnatrium und 80 kg Schwefel, eingetragen. Man erhitzt die Schmelze dann etwa 8 Stunden im Backofen auf 200°, bis sie fest geworden ist. Das Reaktionsprodukt kann direkt in der Färberei verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grünschwarzer Sulfinfarbstoffe, darin bestehend, daß man Tetraaminodiphenyl-p-azophenylen bzw. Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin entweder mit Schwefel allein erhitzt und die Reaktionsprodukte durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelalkalilösung in lösliche Farbstoffe überführt oder mit Polysulfiden erhitzt.

Fr. P. 359674 vom 30. Januar 1905.

No. 167012. (B. 39028.) KL. 22d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.

Vom 22. Januar 1905.

Ausgelegt den 31. August 1905. — Erteilt den 20. November 1905.

Für die Darstellung von blauen, substantiven Schwefelfarbstoffen verfährt man seither in der Weise, daß man geeignete Ausgangsmaterialien, insbesondere Diphenylaminderivate, Indophenole oder Thiazine mit Schwefel oder Alkalipolysulfiden verschmilzt oder in Lösung erhitzt.

Es ist nun gelungen, ein davon abweichendes und grundsätzlich neues Verfahren zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aufzufinden, welches auf deren synthetischem Aufbau aus zwei heterogenen Molekulgruppen, die beide bereits den zur Bildung des Farbstoffmolekuls erforderlichen Schwefel enthalten, beruht. Diese beiden Komponenten sind einerseits geschwefelte Chinone bezw. Hydrochinone, andererseits die bekannten mono- oder asymmetrisch dialkylierten Paradiaminthiosulfonsäuren bezw. die entsprechenden Mercaptane und Disulfide.

Unter geschwefelten Chinonen werden hier alle diejenigen Verbindungen verstanden, welche aus Benzochinon oder Halogenderivaten desselben (Chloranil, Dichlorchinonen usw.) durch Einwirkung von Thiosulfaten, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkalien oder anderen zur Einführung von Schwefel in Chinone geeigneten Mitteln entstehen. Es ist nicht notwendig, diese zumeist amorphen Thio-derivate der Chinone gesondert darzustellen und abzuscheiden, sondern man kann die Herstellung derselben mit der Farbstoffbildung in einer Operation vornehmen.

Das neue Verfahren besteht sonach darin, daß man

1. Benzochinon oder Halogenderivate desselben,
2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel in Chinone geeignete Mittel,
3. mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren bezw. die entsprechenden Mercaptane oder Disulfide

in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läßt.

Man erhält bei dieser Reaktion zunächst, je nachdem sie in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen worden ist und je nach dem angewendeten Schwefelungsmittel eine farblose bis braun gefärbte Lösung bezw. Suspension. Die Farbstoffbildung voll-

zieht sich sodann bei deren Behandlung mit Alkalien oder Schwefelalkali. In ersterem Fall erhält man direkt den Farbstoff, in letzterem Fall in der Regel zugleich dessen Leukoverbindung, welche durch Luft oder dergl. zum Farbstoff oxydiert wird.

Da die unter 3. genannten Verbindungen aus den entsprechenden Paradiaminen durch Thiosulfat bei Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen, so erhält man die blauen Farbstoffe auch durch Kondensation der unter 1. bezeichneten Verbindungen mit den genannten Paradiaminen und Thiosulfat, eventuell unter Mitverwendung eines Oxydationsmittels, sofern man so viel Thiosulfat verwendet, daß dessen Menge zur Darstellung sowohl des geschwefelten Chinonderivates als auch der Thiosulfonsäure des Paradiamins ausreicht.

Die so erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade in blauen bis blaugrünen Nuancen an. Die Färbungen besitzen hervorragende Waschechtheit und Säurekochechtheit, sind sehr lichtecht und zeigen eine für Farbstoffe dieser Klasse bemerkenswerte Chlorenchtheit.

Beispiel 1.

Farbstoff aus Chloranil, Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure und Schwefelnatrium unter intermediärer Abscheidung des geschwefelten Chinons.

Zu einer Lösung von 240 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in 500 Teilen Wasser gibt man bei gewöhnlicher Temperatur 60 Teile feinstgepulvertes Chloranil und rührt, bis eine klare, gelbbraune Lösung entstanden ist. Unter Eiskühlung läßt man dann 250 Teile Salzsäure 20° Bé. einfließen, wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht, den man sofort absaugt und mit kaltem Wasser auswäscht.

Dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak, kohlen-sauren und fixen Alkalien mit geibbrauner Farbe und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert abgeschieden. Er ist unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas löslich in Aceton und konnte bisher noch nicht kristallisiert erhalten werden.

Zur Farbstoffdarstellung löst man obigen Niederschlag, am besten ohne vorher zu

trocknen, in 45,5 Teilen Natronlauge 40° Bé. und 500 Teilen Wasser und gibt dazu eine Lösung von 60 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 45,5 Teilen Natronlauge 40° Bé. und 500 Teilen Wasser.

Beim Erhitzen dieser klaren grünblauen Mischung scheidet sich der Farbstoff in Form eines blauen Pulvers ab.

Er ist unlöslich in Alkalien, etwas löslich mit blauer Farbe in Wasser, Aceton und Eisessig. Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe, in wäßrigem Schwefelalkali ist er gleichfalls löslich und färbt aus dieser Lösung Baumwolle bei niedriger Temperatur rötlich blau, bei Siedehitze blaugrün an.

Beispiel 2.

Farbstoff aus Chloranil, Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure und Schwefelnatrium ohne Isolierung des geschwefelten Chinons.

14 Teile Chloranil werden mit 100 Teilen Spiritus und 100 Teilen Wasser angerührt und bei 35 bis 40° eine Lösung von 42 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in 10 Teilen Glycerin und 100 Teilen Wasser zugetropft. In die entstandene gelbbraune Lösung des geschwefelten Chloranilderivates läßt man eine Lösung von 12,5 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 25 Teilen Spiritus, 50 Teilen Wasser und 6 Teilen Ammoniak (20 prozentig) einfließen.

Die gelbbraunlich gefärbte Mischung, welche lebhaft mit blauer Farbe küßt, wird jetzt auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 20 Minuten tritt Reaktion unter Abscheidung des Farbstoffs bzw. seiner Leukoverbindung ein. Die Reaktion ist im kleinen nach etwa 1 Stunde beendet; der vollkommen abgeschiedene Farbstoff wird nunmehr abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Derselbe stellt ein violettschwarzes, in Aceton unlösliches Pulver dar, welches in Schwefelsäure und etwas in heißem Wasser mit blauer Farbe löslich ist, in wäßrigem Schwefelnatrium löst er sich auf und färbt aus dieser Lösung Baumwolle echt in grünlich-blauen Tönen an.

Beispiel 3.

Farbstoff aus Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure, 2.6-Dichlorchinon und Natriumthiosulfat.

Zu einer Lösung von 100 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 2000 Teilen Wasser und 46 Teilen Ammoniak (20 prozentig) setzt man eine Lösung von 250 Teilen kristalli-

siertem Natriumthiosulfat in 500 Teilen Wasser und läßt in dieses Gemisch unter gutem Rühren eine siedende Lösung von 100 Teilen 2.6-Dichlorchinon in 200 Teilen Eisessig schnell einlaufen.

Nach 1/2 Stunde wird, wenn nötig, von geringen Mengen nicht umgesetzten Chinons abfiltriert, die grünliche Lösung mit 580 Teilen Natronlauge von 40° Bé. versetzt und auf 60 bis 70° angewärmt. Unter vorübergehender intensiver Grünfärbung der Lösung scheidet sich der Farbstoff als blauvioletter Niederschlag ab. Sobald die Farbstoffbildung beendet ist (etwa 1 Stunde), saugt man ab, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung (1 Teil gesättigter Kochsalzlösung : 1 Teil Wasser) nach und trocknet auf dem Wasserbad.

Der so erhaltene Farbstoff stellt ein violettes Pulver dar.

Er ist unlöslich in Natronlauge, Äther, Alkohol, Aceton, spurenweise löslich in heißem Wasser und heißem Eisessig, löslich mit reinblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, heißem Anilin, Nitrobenzol, Phenol usw.

Der Farbstoff löst sich in Schwefelnatrium zu einer schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die an der Luft blau wird unter Abscheidung von blauen Flocken.

An Stelle von 2.6-Dichlorchinon kann man auch 2.5-Dichlorchinon bzw. Chloranil oder Benzochinon verwenden. Die daraus erhaltenen Farbstoffe sind einander in ihrem Verhalten sehr ähnlich.

Natürlich kann man in diesem Beispiel an Stelle der betreffenden Paradiaminthiosulfonsäure auch das Paradiamin selbst unter Benutzung eines entsprechenden Überschusses des Thiosulfats und des betreffenden Chinons anwenden.

Beispiel 4.

Darstellung des nach Beispiel 3 entstehenden Farbstoffs in zwei Phasen.

90 Teile feinst gemahlene 2.6-Dichlorchinon werden in einem Gemisch aus 480 Teilen Salzsäure von 22° Bé. und 1200 Teilen Wasser suspendiert und alsdann eine Lösung von 155 Teilen kristallisiertem Natriumthiosulfat in 2200 Teilen Wasser innerhalb 2 1/2 Stunden bei 0° eintropfen gelassen.

Zu der gebildeten wasserhellen Reaktionsflüssigkeit setzt man eine Lösung von 120 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 1000 Teilen Wasser und 75 Teilen Ammoniak (20 prozentig). Man läßt alsdann die Mischung innerhalb 2 Stunden einlaufen in ein auf 60 bis 70° erwärmtes Gemisch von 930 Teilen Natronlauge von 40° Bé. und 1200 Teilen Wasser.

Nach beendigtem Einlaufen kühlt man ab, neutralisiert den größeren Teil des Alkalis durch etwa 300 Teile Salzsäure von 22° Bé., saugt den abgeschiedenen Farbstoff ab, preßt und trocknet.

Beispiel 5.

Darstellung des Farbstoffs aus 2·6-Dichlorchinon, Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure und Rhodankalium in zwei Phasen.

38 Teile 2·6-Dichlorchinon werden in 200 Teilen Eisessig gelöst. Die etwa 50° warme Lösung wird alsdann mit einer Lösung von 40 Teilen Rhodankalium in 20 Teilen Wasser und 100 Teilen Eisessig vermischt. Aus der alsbald braunrot gewordenen Flüssigkeit scheidet sich rasch das bräunlichgelbe Reaktionsprodukt ab.

Dieses wird abfiltriert, mit 250 Teilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von 50 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 500 Teilen Wasser und 34 Teilen Ammoniak von 20 pCt vermischt, wobei keine Einwirkung stattfindet. Auf Zugabe von 80 Teilen Natronlauge 40° Bé. erhält man eine klare grünlichbraune Lösung. Diese wird auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Farbe der Flüssigkeit von grünbraun zu grün, grünblau und bei 60 bis 65° nach etwa 1/2 Stunde in reinblau übergeht. Man erwärmt noch etwa 3 Stunden, filtriert alsdann den entstandenen Farbstoff nach dem Erkalten ab, wäscht mit Wasser und trocknet.

Der Farbstoff bildet ein violettees, in Aceton unlösliches Pulver, welches sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst; von heißem Wasser wird er nur wenig mit blauer Farbe aufgenommen, wäßriges Schwefelnatrium gibt eine Lösung, aus welcher Baumwolle in blauen Tönen angefärbt wird.

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn in dem beschriebenen Verfahren das Rhodanprodukt samt der essigsäurehaltigen Flüssigkeit mit der Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in Reaktion gebracht wird — wobei verhältnismäßig mehr Natronlauge verwendet werden muß — oder wenn das isolierte und mit Wasser angeschlammte Rhodanprodukt zuvor in der Natronlauge gelöst und dann erst mit der Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure gemischt wird.

Beispiel 6.

Darstellung des Farbstoffs aus Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure, 2·6-Dichlorchinon und Schwefelwasserstoff in zwei Phasen.

18 Teile 2·6-Dichlorchinon werden in 154 Teilen Essigsäure von 30 pCt suspendiert

und 15 Teile kristallisiertes Natriumacetat zugefügt. Alsdann leitet man unter Außenkühlung mit Eis und unter gutem Rühren während 5 Stunden einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom durch die Flüssigkeit.

Man versetzt die so entstandene dunkel gefärbte Flüssigkeit mit einer Lösung von 25 Teilen Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure in 100 Teilen Wasser und 15 Teilen Ammoniak von 20 pCt und dann mit 133 Teilen Natronlauge von 40° Bé. Beim Erwärmen auf 60 bis 70° scheidet sich der gebildete Farbstoff zum größten Teil als violettblaues Pulver ab; weitere Mengen lassen sich durch Ausblasen des Filtrats mit Luft gewinnen.

Der Farbstoff steht in seinen Eigenschaften dem in Beispiel 3 bezw. 4 beschriebenen Farbstoff sehr nahe.

Beispiel 7.

Farbstoff aus Chloranil, Monoäthyl-p-toluyldiaminthiosulfonsäure und Schwefelnatrium ohne Isolierung des geschwefelten Chinons.

28 Teile Chloranil werden in 100 Teilen Spiritus und 100 Teilen Wasser suspendiert. Man läßt hierzu bei 15 bis 20° eine Lösung von 84 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in 300 Teilen Wasser zutropfen. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, diese wird mit einer Lösung von 25 Teilen Äthyl-p-toluyldiaminthiosulfonsäure in 50 Teilen Spiritus, 100 Teilen Wasser und 12 Teilen Ammoniak (20prozentig) vermischt. Die Mischung wird alsdann auf dem Wasserbad unter Rückfluß im gelinden Sieden erhalten. Nach etwa 3 Stunden ist der Farbstoff bezw. seine Leukoverbindung völlig ausgeschieden. Er wird heiß abgenutscht, gewaschen und getrocknet.

Der Farbstoff stellt ein dunkelviolettees, in Aceton nicht lösliches Pulver dar, welches in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist. In verdünnter Schwefelnatriumlösung ist er löslich und färbt alsdann Baumwolle in blauen Tönen an.

Beispiel 8.

Farbstoff aus Dimethyl-p-phenyldiaminthiosulfonsäure, Benzochinon und Natriumsulphhydrat.

25 Teile Benzochinon wurden in 100 Teilen Eisessig gelöst, die Lösung abgekühlt und bei 5 bis 10° eine Lösung von 13,5 Teilen Natriumsulphhydrat (NaSH) in 60 Teilen Wasser einlaufen gelassen.

Zu der klaren bräunlichen Lösung setzt man eine Lösung von 25 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 200 Teilen Wasser und 15 Teilen Ammoniak von 20 pCt. Ohne sich um den anfangs gebildeten Niederschlag zu kümmern, fügt man 250 Teile Natronlauge 40° Bé. hinzu und erwärmt die nun klare grüne Lösung 2 Stunden auf 60°, wobei die Hauptmenge des Farbstoffs als dunkelblaues Pulver ausfällt. Man saugt ab, preßt und trocknet. Weitere Mengen Farbstoff gewinnt man aus dem Filtrat durch Einblasen von Luft.

Der Farbstoff ist in seinen Eigenschaften den in Beispiel 3, 4 und 6 beschriebenen Farbstoffen sehr ähnlich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner, substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man

1. Benzochinon oder Halogenderivate desselben,

2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel geeignete Mittel,

3. mono- und asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren bzw. die entsprechenden Mercaptane oder Disulfide oder im Fall der Anwesenheit von Thiosulfaten die korrespondierenden Paradiamine

in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läßt und die intermediären Produkte durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelalkalien in die Farbstoffe bzw. deren Leukoverbindungen überführt.

A. P. 820501 vom 4. Dezember 1905, P. Julius und E. Münch (Badische Anilin- und Soda-fabrik) (Farbstoff nach Beispiel 2). Fr. P. 357600 vom 29. Juli 1905. E. P. 15763 vom 1. August 1905.

No. 178940. (B. 40100.) KL. 22d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.

Zusatz zum Patente 167012 vom 22. Januar 1905.

Vom 28. Mai 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

In der Patentschrift 167012 ist ein Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner, substantiver, schwefelhaltiger Farbstoffe beschrieben, welches darin besteht, daß man erstens Chinone, zweitens mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren bzw. die entsprechenden Mercaptane und Disulfide und drittens Schwefelungsmittel in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander reagieren läßt.

Die Ausführung des Verfahrens kann hierbei in der Weise vorgenommen werden, daß man zunächst diese Schwefelungsmittel — Thiosulfate, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkalien, Trithiokohlensäure u. a. — auf die Chinone oder Chinonderivate einwirken läßt und die intermediär entstandenen Produkte mit den p-Diaminthiosulfonsäuren in Wechselwirkung bringt.

Es hat sich nun gezeigt, daß der Charakter der erzielbaren blauen Schwefelfarbstoffe sehr wesentlich von der Natur jener intermediären Schwefelungsderivate der Chinone bzw. Hydrochinone abhängt. Sofern in denselben nämlich

nur ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch einen schwefelhaltigen Rest, speziell die Sulfhydryl- oder die zugehörige Bisulfidgruppe, ersetzt ist, so bekommt man bei der Einwirkung von p-Diaminthiosulfonsäuren blaue Schwefelfarben von ausgesprochenem Rotstich. Sind aber zwei Wasserstoffatome des genannten Benzolkerns durch schwefelhaltige Reste ausgetauscht, so erzielt man mit der gleichen p-Diaminthiosulfonsäure Schwefelfarbstoffe von wesentlich grünerer Blaunuanze. Die Farbstoffe beider Reihen besitzen im übrigen dieselben guten Eigenschaften, wie die in dem Hauptpatent beschriebenen Produkte.

Nun hat man es, wie in der Patentschrift 175070 niedergelegt ist, in der Hand, die Bedingungen der Einwirkung der oben bezeichneten Schwefelungsmittel auf die Chinone nach Belieben derart zu variieren, daß entweder nur ein oder daß zwei schwefelhaltige Reste (mehr als zwei kommen nur ganz ausnahmsweise in Betracht) in das Chinon- bzw. Hydrochinonmolekül eingeführt werden. Indem man nun die so erhaltenen Thioderivate

der Hydrochinone mit den in dem Hauptpatent unter 3. aufgeführten p-Diaminthiosulfonsäuren in Reaktion bringt, ist man in der Lage, Farbstoffe von bestimmten Eigenschaften und bestimmter Nuance mit einer bestimmten Anzahl von schwefelhaltigen Seitengruppen im Molekül darzustellen. Man ist nicht mehr auf empirisch auszuprobierende Versuchsbedingungen angewiesen, sondern kann die Darstellung des Farbstoffs aus den betreffenden beiden Komponenten in stöchiometrischem Verhältnis mit fast der gleichen Sicherheit wie etwa diejenige eines Azofarbstoffes ausführen.

Beispiel 1.

Schwefelfarbstoff aus der Hydrochinonmonothiosulfonsäure und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure.

105 Teile hydrochinonmonothiosulfonsaures Kalium werden in 500 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 100 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminsulfonsäure in 500 Teilen Wasser und 60 Teilen Natronlauge von 40° Bé. kalt vermischt. Das Gemisch läßt man innerhalb einer Stunde in eine auf 60 bis 70° gehaltene Lösung von 160 Teilen Ätznatron in 500 Teilen Wasser einlaufen.

Hiernach wird noch eine Stunde auf 60 bis 70° erwärmt und dann in die fast farblose, nur an der Oberfläche blaue Häute abscheidende Lösung Luft eingeblasen. Nach beendeter Oxydation versetzt man mit 370 Teilen Salzsäure von 19° Bé., saugt ab, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet. Der getrocknete Farbstoff ist ein violettes Pulver, das sich in Aceton und Eisessig kaum, etwas mehr mit blavioletter Farbe in heißem Nitrobenzol löst. Gut löslich mit intensiv violettblauer Farbe ist der Farbstoff in heißem Anilin und Phenol, sowie in konzentrierter Schwefelsäure. In heißem Wasser löst er sich nicht, geht dagegen auf Zusatz von Natronlauge völlig mit rotstichig blauer Farbe in Lösung. In warmer Schwefelnatriumlösung löst sich der Farbstoff mit bräunlicher Farbe. Diese Lösung bildet an der Luft sehr schnell blaue Häute.

Beispiel 2.

Schwefelfarbstoff aus 2·6-Dichlorhydrochinonmonothiosulfonsäure und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure.

32 Teile 2·6-dichlorhydrochinonmonothiosulfonsaures Natron werden in 250 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von

25 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 200 Teilen Wasser und 17 Teilen Natronlauge von 40° Bé. kalt vermischt. Das Gemisch läßt man innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden in eine 60 bis 70° warme Lösung von 40 Teilen Ätznatron in 150 Teilen Wasser einlaufen.

Hiernach erwärmt man noch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 60 bis 70°. Während dieser Zeit scheidet sich der Farbstoff der Hauptsache nach als blaviolettes Pulver ab; der Rest wird durch Zusatz von 370 Teilen 30 prozentiger Essigsäure gefällt. Man saugt alsdann ab, wäscht mit etwas Wasser und trocknet. Der trockene Farbstoff ist kaum löslich in Aceton oder Eisessig, etwas besser mit blavioletter Farbe in Anilin und Nitrobenzol. Gut löslich mit intensiv blauer Farbe ist der Farbstoff in heißem Phenol und in konzentrierter Schwefelsäure. Er wird von heißem Wasser kaum gelöst, ist dagegen fast völlig mit blavioletter Farbe in verdünnter heißer Natronlauge löslich. Mit Schwefelnatrium entsteht in der Wärme eine gelbbraune Lösung, aus der sich der Farbstoff an der Luft rasch wieder in blauen Flocken abscheidet.

Beispiel 3.

Schwefelfarbstoff aus der 2·6-Dichlorhydrochinondithiosulfonsäure und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure.

96 Teile 2·6-dichlorhydrochinondithiosulfonsaures Kalium werden in 2400 Teilen Wasser gelöst und kalt mit einer Lösung von 50 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 800 Teilen Wasser und 45 Teilen Natronlauge 40° Bé. vermischt. Diese Mischung läßt man innerhalb einer Stunde in eine auf 70 bis 80° gehaltene Lösung von 75 Teilen Ätznatron in 800 Teilen Wasser einlaufen und setzt die Erwärmung nach beendigtem Einlaufen noch eine Stunde fort. Nach dem Erkalten wird, die Farbstoffabscheidung durch Zusatz von 145 Teilen Salzsäure von 19° Bé. vervollständigt. Man saugt alsdann ab und wäscht mit wenig Wasser. Der Farbstoff stellt in getrocknetem Zustand ein violettes, metallglänzendes Pulver dar; er ist in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Anilin, Nitrobenzol, völlig unlöslich, spurenweise löslich in heißem Phenol. In heißem Wasser löst er sich etwas mit grünblauer Farbe, geht dagegen mit sehr verdünnter Natronlauge fast völlig in Lösung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist leuchtend blau. Mit Schwefelnatrium entsteht eine bräunlichgelbe Lösung, aus der sich der Farbstoff durch Luftoxydation in blauen Häutchen wieder abscheidet.

Beispiel 4.

Schwefelfarbstoff aus 2·6-Dichlorhydrochinondimercaptan und Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure.

12 Teile 2·6-Dichlorhydrochinondimercaptan werden mit 12,5 Teilen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure in 250 Teilen Wasser angeschlämmt und zu dieser Suspension bei 0° eine Lösung von 25 Teilen Ätznatron in 60 Teilen Wasser zugefügt. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit, ohne daß Erwärmen erforderlich wäre, beendet. Man gießt alsdann in 4000 Teile heißes Wasser und fällt den klar gelösten Farbstoff mit 160 Teilen 30-prozentiger Essigsäure. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ge-

trocknet. Der so erhaltene Farbstoff ist mit dem im Beispiel 3 beschriebenen Produkt aus der 2·6-Dichlorhydrochinondithiosulfonsäure praktisch identisch.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 167012 geschützten Verfahrens zur Darstellung von blauen bis blaugrünen schwefelhaltigen Farbstoffen, darin bestehend, daß man, anstatt die in dem Anspruch des Hauptpatents unter 1. und 2. genannten Körper zunächst aufeinander und dann auf die dort unter 3. aufgeführten p-Diaminthiosulfonsäuren einwirken zu lassen, hier die gemäß Patent 175070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone mit mono- und asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfonsäuren in Reaktion bringt.

No. 179225. (B. 40114.) KL. 22d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.

Zusatz zum Patente 167012 vom 22. Januar 1905.*)

Vom 30. Mai 1905.

Ausgelegt den 9. August 1906. — Erteilt den 25. November 1906.

In der Patentschrift 167012 ist ein Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner substantiver Schwefelfarbstoffe beschrieben, welches u. a. darin besteht, daß man Chinone mit Thiosulfaten, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder anderen zur Einführung von Schwefel geeigneten Mitteln behandelt und die Produkte auf mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren in Gegenwart von Alkalien oder Schwefelalkalien einwirken läßt.

In dem Zusatzpatent 178940 ist dann gezeigt worden, daß man in diesem Verfahren vorteilhaft an Stelle der rohen Einwirkungsprodukte von Schwefelungsmitteln auf Chinone die gemäß dem Verfahren des Patents 175070 aus Parachinonen, deren Derivaten oder Substitutionsprodukten und Verbindungen der Formel HS·R erhältlichen Thioderivate von Hydrochinonen, welche die Gruppe-S·R (wobei R eine Säureradikal ist) ein oder mehrere Male enthalten, verwenden kann.

Es hat sich nun gezeigt, daß es unter Umständen gelingt, das Verfahren so zu leiten,

daß die in den Hydrochinonen enthaltene S·R-Gruppe bzw. die darin enthaltenen S·R-Gruppen unverändert bleiben, so daß an Stelle von substantiven Schwefelfarbstoffen, in welchen zurzeit wohl fast allgemein die Gruppen-S·H oder -S·S angenommen werden, Farbstoffe bzw. Leukoverbindungen von Farbstoffen entstehen, die den Komplex-S·R enthalten. Zu Farbstoffen letzterer Art gelangt man, wenn man die Einwirkung der Thioderivate von Hydrochinonen auf die alkylierten p-Diaminthiosulfonsäuren in Gegenwart milde wirkender Kondensationsmittel, z. B. in Gegenwart von verdünnten bzw. mäßig verdünnten Alkalilaugen bei nicht zu hoher Temperatur stattfinden läßt. Enthält der Komplex-S·R eine salzbildende Gruppe, so sind die Farbstoffe wasser- bzw. alkalilöslich; sie besitzen sauren Charakter und können als Wollfarbstoffe Verwendung finden. So färbt z. B. der in der angegebenen Weise aus Dichlorhydrochinondithiosulfonsäure und Dialkyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure entstehende Farbstoff Wolle aus saurem Bade in leuchtend blauen Tönen an.

*) Früheres Zusatzpatent: 178940.

Durch Behandlung mit Verseifungs- oder Reduktionsmitteln gehen die Farbstoffe in die in dem Haupt- bzw. Zusatzpatent beschriebenen substantiven Schwefelfarbstoffe über. Diese Umwandlung erfolgt z. B. sehr leicht schon durch verdünntes Schwefelalkali. Die Farbstoffe können daher ohne weiteres bei Gegenwart von Schwefelalkali zum Färben von Baumwolle verwendet werden, indem der Übergang in die entsprechenden substantiven Schwefelfarbstoffe im Färbebade erfolgt.

Für das vorliegende Verfahren können sowohl die Rohprodukte Verwendung finden, welche gemäß dem Verfahren des Hauptpatents durch Zusammenwirken der im Patentanspruch 1 und 2 genannten Verbindungen entstehen, soweit dieselben die Gruppen-S·R enthalten, als auch die in dem Verfahren des Zusatzpatents benutzten neuen Thioderivate der Hydrochinone.

Zufolge des leichten Überganges der neuen Farbstoffe in substantive Schwefelfarbstoffe ist es unter Umständen schwer, bei der Darstellung der ersteren die gleichzeitige Entstehung der letzteren vollständig zu vermeiden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

32 Teile 2·6-dichlorhydrochinonmonothiosulfonsaures Natrium und 25 Teile Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure werden mit 500 Teilen Wasser übergossen, alsdann fügt man unter Ausschluß der Luft bei 0° bis 5° eine Lösung von 40 Teilen Ätznatron in 200 Teilen Wasser zu. Es entsteht eine grünlich gelbe Lösung, welche allmählich schwach violett-blau wird. Nach 5 Stunden versetzt man mit 185 Teilen 30-prozentiger Essigsäure und filtriert den grünlichblauen Niederschlag, der sich an der Luft schnell oberflächlich dunkel färbt, ab. Der Rückstand wird mit 4000 Teilen heißem Wasser und 11 Teilen kalzinierter Soda digeriert und heiß filtriert. Es bleibt eine geringe Menge von substantivem Schwefelfarbstoff zurück, während der neue Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung in Lösung geht und aus dem Filtrat durch Ausblasen mit Luft und Aussalzen gewonnen werden kann. Der abfiltrierte und getrocknete Farbstoff stellt ein violettes Pulver dar, welches beim Verreiben Metallglanz annimmt. Er ist in kaltem Wasser mit leuchtend grünlichblauer Farbe löslich; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Natronlauge violetter. Aus seinen Lösungen läßt sich das Produkt durch überschüssige Natronlauge, Soda oder Kochsalz als Natronsalz fallen, welches, aus verdünnter Kochsalzlösung umkristallisiert, feine bronzierende Nadeln bildet. Durch Säuren wird aus den Lösungen des Natronsalzes die

freie in Wasser sehr schwer lösliche Farbsäure gefällt. Das Natronsalz ist spureweise löslich in Aceton und Eisessig, etwas besser in heißem Anilin oder Nitrobenzol, gut mit violettblauer Farbe in heißem Phenol oder konzentrierter Schwefelsäure. Der Farbstoff färbt aus saurem Bade Wolle, aus schwefelalkalischem Bade Baumwolle in reinblauen Tönen an. In Schwefelnatrium löst er sich in der Hitze mit blaßgelber Farbe; oxydiert man diese Lösung durch Einblasen von Luft, so scheiden sich blaue Flocken ab, die nicht mehr in Wasser glatt löslich sind und alle typischen Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes zeigen. Eine solche Umwandlung tritt auch beim Behandeln mit heißen Mineralsäuren ein.

Beispiel 2.

48 Teile 2·6-dichlorhydrochinondithiosulfonsaures Kalium und 25 Teile Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure werden mit 500 Teilen kaltem Wasser übergossen, hierzu fügt man unter möglichstem Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 60 Teilen Ätznatron in 200 Teilen Wasser. Es entsteht eine klare gelbgrüne Lösung, die allmählich grünblau wird. Nach 3 Stunden gießt man die Reaktionsmischung in 4000 Teile kaltes Wasser, stumpft den größten Teil des freien Alkalis durch Essigsäure ab und leitet in die grünblau Lösung zur Oxydation der Leukoverbindung Luft ein. Wenn die Farbtintensität der Lösung bzw. der Niederschlag nicht mehr zunimmt, versetzt man mit 300 Teilen Kochsalz. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein dunkelviolettes Pulver dar, das sich in Wasser mit intensiv blauer Farbe löst. Aus dieser Lösung läßt sich der Farbstoff kaum durch Essigsäure, dagegen durch Kochsalz, Oxalsäure oder Salzsäure fällen. Er ist unlöslich in Aceton Pyridin, Anilin, Nitrobenzol, wenig löslich mit grünblauer Farbe in heißem Eisessig, besser mit blauer Farbe in heißem Phenol sowie in konzentrierter Schwefelsäure. Er färbt aus saurem Bade Wolle, aus schwefelalkalischem Bade Baumwolle in blaugrünen Tönen an. In kalter Schwefelnatriumlösung ist das Produkt in der Kälte mit blauer Farbe löslich, in der Hitze wird diese Lösung bräunlich. Aus der heißen Lösung scheiden sich durch Luftoxydation alsbald violette Häutchen von substantivem Schwefelfarbstoff ab.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 167012 und durch Zusatzpatent 178940 geschützten Verfahrens zur Herstellung blauer bis blaugrüner schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man zum Zwecke der Darstellung von

Farbstoffen, welche die Gruppe-S·R (worin R ein Säureradikal ist) enthalten, die Einwirkung der Reaktionsprodukte aus Chinonen und Thio-sulfaten oder anderen zur Einführung von Schwefel geeigneten Mitteln, soweit dieselben die Gruppe-S·R enthalten, oder der gemäß Patent 175070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone auf mono- oder

asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren in Gegenwart von milde wirkenden Kondensationsmitteln vornimmt, wonach die entstandenen Farbstoffe eventuell noch durch Behandlung mit Reduktions- oder Verseifungsmitteln in substantive Schwefelfarbstoffe übergeführt werden.

No. 178088. (B. 36458.) KL. 22 d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Baumwollfarbstoffe.

Vom 20. Februar 1904.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

Erhitzt man p-Arylamino-p₁-oxydiphenylamine mit Schwefel allein, so entstehen Farbstoffe, welche sich nach den vorhandenen Angaben (französisches Patent 332560, Certificat d'addition du 26. Septembre 1903) in der Kälte in Wasser bei Gegenwart von Schwefelalkali leicht mit reinblauer Farbe auflösen. Sie färben Baumwolle in der Hitze nicht oder kaum stärker wie in der Kälte an und haben demnach in der Wärme keine größere Affinität zur Faser als in der Kälte; zudem sind dieselben verhältnismäßig farbschwach und besitzen eine wenig leuchtende Nuance.

Es hat sich nun gezeigt, daß man aus den p-Arylamino-p₁-oxydiarylaminen besonders wertvolle blaue Farbstoffe darstellen kann, wenn man an Stelle der freien p-Arylamino-p₁-oxydiarylamine deren Alkalisalze mit Schwefel allein behandelt und dadurch nur so viel Alkali der Schmelze zufügt, als zur Entstehung eines Alkalisalzes der Leukoverbindung des Schwefelfarbstoffes erforderlich ist. Man erhält in diesem Falle Produkte, welche in chemischer und färberischer Beziehung gänzlich andere Eigenschaften aufweisen. Dieselben sind nämlich in kaltem Schwefelalkali schwer löslich, auf alle Fälle aber ohne Bildung blau gefärbter Lösungen und besitzen in der Wärme eine wesentlich größere Affinität zur Baumwollfaser als in der Kälte, indem sie aus heißer Flotte ganz hervorragend intensive, aus kalter Flotte aber nur schwache Färbungen liefern.

Ein Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen aus p-Arylamino-p₁-oxydiarylaminen ist auch in der französischen Patentschrift 323202 beschrieben; es besteht darin, daß die genannten Verbindungen mit Polysulfiden erhitzt werden. Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich also schon als solches hiervon wesentlich, da es sich bei demselben nicht um eine Polysulfidschmelze, sondern um eine Behandlung von Alkalisalzen von Aryl-

aminoxydiarylaminen mit Schwefel allein handelt. Für ein derartiges Verfahren existiert bisher keinerlei Vorbild, sondern dasselbe ist durchaus neu und eigenartig, man hatte daher auch keinerlei Anhaltspunkte, ob dasselbe überhaupt brauchbare Resultate liefern werde und welche. Vergleicht man die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Farbstoffe mit den im französischen Patent 323202 beschriebenen Produkten, so zeigt sich, daß auch hier infolge der Verschiedenheit der beiderseitigen Verfahren charakteristische Unterschiede bestehen. Sowohl der nach Beispiel 3 wie auch der nach Beispiel 4 des französischen Patent 323202 entstehende Farbstoff soll sich nämlich gemäß den Angaben (vergl. auch das entsprechende amerikanische Patent 723154, Beispiel 3) in wäßrigem Schwefelalkali mit blauer bzw. grünblauer Farbe auflösen, was nach obigen Darlegungen bei den Farbstoffen vorliegender Erfindung nicht der Fall ist.

Das beanspruchte Verfahren führt keineswegs in allen ähnlichen Fällen zum Ziel, indem z. B. weder p-Alkylamino-p₁-oxydiphenylamine noch Leukomethylviolett bei analoger Behandlung mit Schwefel in brauchbare Schwefelfarbstoffe überzugehen vermögen, sondern tiefergehende Zersetzungen erleiden.

Beispiel:

27,6 Teile p-Phenylamino-p₁-oxydiphenylamin werden im offenen Rührkessel bei etwa 160 bis 165° Ölbadtemperatur in eine Lösung von 4 Teilen Ätznatron und 10 Teilen Wasser eingetragen. Nachdem die Masse durch Verdampfen des Wassers fest geworden ist, werden 20,5 Teile Schwefel zugefügt. Sobald die Innentemperatur etwa 130 bis 135° beträgt, schmilzt das Gemisch und es geht unter starkem Schäumen die Reaktion vor sich. Man läßt

die Temperatur auf etwa 150° steigen, bis das Schäumen beendet ist. Alsdann bringt man die Masse in einen Trockenofen und erhitzt 4 Stunden auf etwa 165°, hierauf weitere 2 bis 3 Stunden auf 175°. Man mischt schließlich mit 7,1 Teilen Schwefel und erhitzt noch 2 Stunden auf etwa 180 bis 185°.

Die kupferglänzende Masse wird durch Behandlung mit einer Lösung von 75 Teilen Schwefelnatrium in viel heißem Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Natronlauge, gelöst und der Farbstoff nach dem Filtrieren bei etwa 60° mit Luft ausgeblasen. Derselbe scheidet sich als kupferglänzendes Pulver ab, wird alsdann abfiltriert und mit reichlich heißem Wasser nachgewaschen.

Er löst sich selbst in heißer wäßriger Schwefelalkalilösung verhältnismäßig schwer mit schwach gelblichgrüner Farbe auf und wird durch Zutritt von Luft, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelalkali, außerordentlich schnell wieder in glänzenden Häutchen abgeschieden. Er ist in kaltem Anilin so gut wie unlöslich und löst sich auch in heißem

Anilin nur in geringer Menge mit blauer Farbe auf. Beim Digerieren mit Chloroform erhält man eine schwach violettrote Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich leicht mit blauer Farbe auf. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus heißem, schwefelalkalischem Bade in blauen Tönen an.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, welche von wäßrigen Schwefelalkalien nicht unter Bildung blau oder violett gefärbter Lösungen aufgenommen werden, darin bestehend, daß man die Alkalisalze von p-Arylamino-p₁-oxydiarylaminen oder deren Alkaliderivaten mit Schwefel allein behandelt.

A. P. 790167 vom 21. Februar 1905. J. Abel und A. Lüttringhaus (Badische Anilin- und Sodafabrik). E. P. 3083 vom 14. Februar 1905. Fr. P. 351451 vom 11. Februar 1905.

No. 178089. (B. 36457.) KL. 22 d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen.

Vom 20. Februar 1904.

Ausgelegt den 13. Juli 1905. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

p-Amino-p₁-oxydiphenylamin und dessen Alkylderivate sind schon verschiedentlich für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen verwendet worden. Zu diesem Zweck hat man die genannten Körper entweder der sogenannten milden Schwefelung unterworfen, derart, daß man sie mit Schwefelalkali und Schwefel in Gegenwart von Wasser oder Alkohol bei verhältnismäßig niedriger Temperatur behandelte, oder aber man hat jene Verbindungen einer energischen Schwefelung unterzogen, indem man sie mit Schwefelalkali und Schwefel bei höherer Temperatur verschmolz. Von den nach diesen beiden Arbeitsweisen dargestellten Farbstoffen ist angegeben, daß sie sich in wäßrigem Schwefelalkali leicht mit blauer, violetter usw. Farbe auflösen. Während bei der „milden“ Schwefelung im allgemeinen klare blaue Farbstoffe erhalten werden, entstehen bei dem Schmelzverfahren nach den vorliegenden Angaben meistens Farbstoffe von wenig wertvollen, trüben, grünblauen, grünschwarzen bis blauschwarzen Tönen.

Man hat fernerhin das freie, also nicht an Alkali gebundene p-Amino-m-methyl-p₁-oxy-

diphenylamin auch mit Schwefel allein behandelt und hierbei einen Farbstoff erhalten, welcher sich ebenfalls in der Kälte in verdünnten wäßrigen Schwefelalkalien mit blauer Farbe auflöst und zudem vornehmlich im kalten Bade anfärben soll (vergl. französisches Patent 332560 vom 28. Mai 1903).

Es wurde nun gefunden, daß man zu Farbstoffen von wesentlich anderem Charakter und von ganz hervorragenden färberischen Eigenschaften gelangt, wenn man die Alkalisalze von p-Amino-p₁-oxydiarylaminen oder deren Homologen mit Schwefel allein behandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe lösen sich nämlich in wäßrigem Schwefelalkali in der Kälte nicht oder doch nur wenig, jedenfalls aber ohne Farbe auf; in der Wärme werden sie von Schwefelalkali aufgenommen, indem sich farblose bzw. schwach gelblich bis gelblichgrün gefärbte Lösungen bilden, aus welchen sich der Farbstoff durch Zutritt von Luft außerordentlich leicht und schnell in glänzenden Häutchen wieder abscheidet.

Diese Farbstoffe besitzen zur Baumwolle

eine ganz hervorragende Affinität und färben dieselbe aus schwefelalkalischem Bade in blauen Tönen an; jedoch liefert das kalte Bad nur sehr schwache Färbungen und die in der Hitze erzeugten Färbungen besitzen eine ganz wesentlich stärkere Intensität.

Beispiel 1.

26,9 Teile trockenes p-Amino-p₁-oxy-m₁-m₁-dichlordiphenylamin werden in eine Lösung von 4 Teilen Ätznatron und 10 Teilen Wasser eingetragen, welche sich in einem offenen Kessel befindet, der durch ein auf 160 bis 165° erhitztes Ölbad erwärmt ist. Nach einiger Zeit werden 18,5 Teile Schwefel eingetragen, und man hält alsdann die Innentemperatur der homogenen, allmählich zäher werdenden Masse etwa 4 bis 5 Stunden bei 140 bis 142°. Die Schmelze wird alsdann in der Wärme mit einer verdünnten Lösung von 60 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, zweckmäßig unter Zusatz von wenig Natronlauge, aufgenommen und der Farbstoff in der Wärme durch Luft ausgeblasen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird heiß abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen.

Der trockene Farbstoff stellt ein kupferglänzendes Pulver dar, das sich in kaltem Schwefelnatrium wenig und langsam, in heißem leichter auflöst, in beiden Fällen unter sofortiger Bildung einer farblosen bzw. schwach gelblichgrünen Küpe, aus der sich an der Luft sofort wieder der Farbstoff abscheidet.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Bade besonders in der Wärme in rotstichigen blauen Tönen an.

Beispiel 2.

23 Teile p-Aminoxylyl-p₁-oxyphenylamin werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, in eine

Lösung von 4 Teilen Ätznatron in 10 Teilen Wasser, die sich in einem offenen, durch Ölbad geheizten Kessel befinden, eingetragen. Die Masse wird rasch dickflüssig und alsdann mit 18 Teilen Schwefel versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine homogene Schmelze, die lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt und allmählich zähflüssig wird. Wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, wird die Schmelze in einen Trockenkasten gebracht und in diesem noch 4 bis 6 Stunden auf etwa 165 bis 170° erhitzt. Sie wird dann mit einer kochend heißen Lösung von 60 Gewichtsteilen Schwefelnatrium in etwa 1000 Teilen Wasser unter Zusatz von etwa 15 Teilen Ätznatron aufgenommen. Die gelblichgrüne Lösung wird heiß filtriert und bei etwa 60° mit Luft ausgeblasen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als ein bronzekupferglänzendes Pulver ab, das nach dem Abfiltrieren und Abpressen mit reichlich kochendem Wasser ausgewaschen und schließlich bei mäßig hoher Temperatur getrocknet wird.

Der Farbstoff ist in kalter wässriger Schwefelnatriumlösung sehr schwer löslich; in warmer Schwefelnatriumlösung löst er sich allmählich mit schwach gelblichgrüner Farbe auf. Diese Lösung scheidet an der Luft sehr rasch glänzende violettblaue Häutchen ab.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle besonders in der Wärme in rotstichig blauen Tönen an.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, welche von wässrigen Schwefelalkalien nicht unter Bildung blau oder violett gefärbter Lösungen aufgenommen werden, darin bestehend, daß man die Alkalisalze von p-Amino-p₁-oxydiarylaminen oder deren Homologen mit Schwefel allein behandelt.

No. 179884. (F. 15208.) KL. 22 d. FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes.

Vom 9. Juli 1901.

Ausgelegt den 23. April 1903. — Erteilt den 19. November 1906.

p-Amino-p₁-oxydiphenylamin ist schon mehrfach als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schwefelfarben benutzt worden. Zuerst erwähnt es H. R. Vidal in der französischen Patentschrift 231188. Er beschreibt dort unter vielen anderen Farbstoffen die Her-

stellung eines schwarzen oder blauen Farbstoffes durch Einwirkung von Schwefel allein oder gleichzeitig mit Ammoniak oder Phospham auf p-Amino-p₁-oxydiphenylamin. In der Patentschrift 116337 ist ein blauer Farbstoff beschrieben, der durch 3stündiges Erhitzen von

p-Amino-p₁-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 160 bis 180° erhalten wird. Ebenfalls zu einem blauen Farbstoff gelangt man nach dem Verfahren des französischen Patentes 304884. Alle diese bekannten Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, daß bei ihnen die Schmelze bei zu hoher Temperatur vorgenommen wird, wodurch die erzielten Farbstoffe eine mehr oder weniger schwärzliche bzw. trübe Nuance erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen Nachteil vermeiden und einen klaren blauen, weit wertvolleren Farbstoff herstellen kann, wenn man die Schmelze aus der Base und aus einer wäßrigen Lösung von viel Schwefel und Schwefelnatrium (mehr beispielsweise als in der Patentschrift 116337 angegeben ist) längere Zeit (etwa 10 bis 20 Stunden) bei einer erheblich niedrigeren Temperatur erhitzt. Die Temperatur ist so zu wählen, daß die Schmelze auf derjenigen Temperaturstufe erhalten wird, bei welcher die Reaktion, d. h. die Schwefelwasserstoffentwicklung, beginnt. Dabei ist zu bemerken, daß die Temperaturgrenze, bei der die Reaktion beginnt, in geringen Grenzen schwanken kann, je nachdem die Mengen und Konzentrationsverhältnisse der Polysulfidlösung wechselnde sind.

Keinesfalls aber darf die Temperatur beim Verlauf der Reaktion über 130° steigen, da sonst die oben erwähnten Nachteile wieder eintreten.

Man arbeitet am besten in der Weise, daß man einen Rückflußkühler anwendet und damit die Innehaltung der Temperatur des jeweiligen Reaktionsbeginns kontrolliert.

Es entsteht zunächst eine grünliche Lösung, die eine Leukoverbindung enthält, welche auf Säurezusatz in bräunlichen Flocken ausfällt. Durch oxydierende Mittel wird die Leukoverbindung in den Farbstoff übergeführt. Der gleiche Farbstoff kann nach dem Verfahren der Patentschrift 116337 und der französischen Patentschrift 231188 nicht erhalten werden.

Beispiel 1.

1 Teil p-Amino-p₁-oxydiphenylaminbase wird mit 1 Teil warmem Wasser und 0,6 Teile Natronlauge von 35 pCt warm gelöst, zu 5 Teilen in seinem Kristallwasser geschmolzenen Schwefelnatriums zugegeben und der Siedepunkt des Gemisches durch Eindampfen auf etwa 125° C gesteigert. Dann werden 2 Teile gemahlener Schwefel zugefügt und die Schmelze unter zeitweiligem Rühren 10 Stunden lang am Rückflußkühler bei 125° gekocht. Hierauf wird mit 5 Teilen Wasser verdünnt und durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausgefallte Leukoverbindung des Farbstoffes

abfiltriert, mit kaltem Wasser neutral gewaschen, der Rückstand mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und 2,5 Teile Natronlauge von 35 pCt zugegeben, wobei die Farbe der Emulsion nach rotviolett umschlägt. Sodann wird so lange Luft eingeleitet, bis aller Farbstoff als blauer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag ausgeschieden ist. Bei Anwendung von mehr Natronlauge erhält man einen in Wasser löslichen Niederschlag. Man filtriert letzteren ab, preßt hydraulisch und trocknet den Farbstoff bei niedrigerer Temperatur; derselbe stellt in trockenem Zustande ein bronzierendes, blauschwarzes Pulver dar, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Beispiel 2.

80 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium werden geschmolzen, 60 Teile p-Amino-p₁-oxydiphenylaminpaste — etwa 50 pCt Wasser enthaltend — und 34 Teile Schwefelblumen eingetragen. Diese Lösung wird, nachdem durch Eindampfen die Temperatur auf etwa 115° gesteigert worden ist, 12 bis 24 Stunden am Rückflußkühler bei etwa 115 bis 125° gekocht. Hierauf wird mit Wasser auf etwa 800 Teile verdünnt und die in der Lösung enthaltene Leukoverbindung durch Einblasen von Luft zum Farbstoff oxydiert, welcher als schwarzes Pulver ausfällt. Derselbe wird abfiltriert und getrocknet.

Es empfiehlt sich bei vorstehendem Beispiele, wie das bei Reaktionen der fraglichen Art vielfach gebräuchlich ist, einen Glycerinzusatz von etwa 36 Teile zu machen. Hierdurch wird die Reaktion günstig beeinflusst und ist rascher beendet. Alsdann genügt ein Kochen von 6 bis 12 Stunden.

Beispiel 3.

120 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium werden geschmolzen und darin 48 Teile Schwefelblumen aufgelöst. Dann werden 20 Teile p-Amino-p₁-oxydiphenylamin hinzugegeben und die Lösung 10 Stunden am Rückflußkühler bei etwa 118° gekocht, nachdem sie durch Eindampfen auf diese Temperatur gebracht worden ist. Die grünliche, sich rasch violett färbende Lösung der Leukoverbindung wird auf etwa 1200 Teile mit warmem Wasser verdünnt. Da bei der direkten Oxydation mit Luft zuerst viel Schwefel ausfallen würde, so wird das unverbrauchte Polysulfid durch 160 Teile Schwefelsäure 15° Bé. zersetzt und der Schwefel abfiltriert. Aus dem Filtrat kann dann der Farbstoff durch Einblasen von Luft gefällt werden, nachdem vorher geringe Schwefelaus-

scheidungen abfiltriert wurden. Sollte mit dem Schwefel bei der Zersetzung mit Schwefelsäure schon Leukoverbindung ausgefallen sein, so wird ersterer mit kaltem Wasser angerührt und die Leukoverbindung durch Zufügen einer wäßrigen Lösung von Schwefelnatrium gelöst, die Lösung vom Schwefel abfiltriert und durch Luft oxydiert.

Der Farbstoff färbt in Schwefelnatrium oder Hydrosulfit gelöst ein lebhaftes Indigoblau, das durch Nachbehandeln mit Kupfersalzen eine absolute Waschechtheit erlangt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man p-Amino-p₁-oxydiphenylamin mit viel Schwefel und Schwefelnatrium bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die so erhaltene Schmelze längere Zeit hindurch auf der beim Eintritt der Reaktion vorhandenen und jedenfalls nicht über 130° zu steigernden Temperatur erhält und die entstehende Leukoverbindung durch geeignete Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt.

A. P. 710766 vom 21. Januar 1902.

No. 181987. (A. 8477.) Kl. 22 d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.

Vom 9. November 1901.

Ausgelegt den 2. März 1903. — Erteilt den 28. Januar 1907.

Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Schwefelfarbstoffen und gründet sich auf die Beobachtung, daß sich die Überführung von Indophenolen bzw. deren Leukoverbindungen in Schwefelfarbstoffe bereits in siedender alkoholischer Lösung leicht und glatt vornehmen läßt. Besonders geeignet ist das Verfahren daher bei Anwendung solcher Indophenole, welche in Wasser schwer, in siedendem Alkohol dagegen leicht löslich sind.

Aus der britischen Patentschrift 5385/1900 ist bekannt, daß man Indophenole durch Erhitzen mit Natriumtetrasulfid in alkoholischer Lösung unter Druck auf 135 bis 170° in Schwefelfarbstoffe überführen kann. Ferner ist aus der französischen Patentschrift 303524 bekannt, daß das p-Dialkylamino-p-oxydiphenylamin beim Erhitzen mit einer wäßrigen Polysulfidlösung auf eine Temperatur von 110 bis 115° in einen blauen Schwefelfarbstoff übergeführt werden kann. Diesen Verfahren gegenüber bedeutet das vorliegende einen technischen Fortschritt, da in den meisten Fällen wertvollere Farbstoffe damit erzielt werden. Während man nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kräftige indigoblau färbende Farbstoffe erhält, entstehen aus den gleichen Indophenolen nach der Arbeitsweise des britischen Patentes 5385/1900 entweder unbrauchbare bläulichgrau färbende Produkte oder Farbstoffe, deren Nuance eine rötlichere ist. Auch der Schwefelung in wäßriger Lösung bei 110 bis 115° gegenüber, wie sie in der französischen Patentschrift 303524 beschrieben ist, führt das Verfahren der vorliegenden Erfindung zu Farbstoffen anderer Nuance, da die

in der siedenden wäßrigen Lösung darstellbaren Produkte entweder eine weniger klare bzw. lebhaftere oder eine rötlichere Nuance besitzen als die Farbstoffe, welche aus den gleichen Indophenolen bzw. deren Leukoverbindungen nach dem vorliegenden Verfahren entstehen.

Bei Ausführung des Verfahrens hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Schwefel und Schwefelnatrium in solchen Mengenverhältnissen anzuwenden, wie sie zur Bildung von Natriumpentasulfid erforderlich sind:

Beispiel 1.

5 Teile des Indophenols aus p-Aminophenol und α -Naphthylamin werden in 50 Teilen Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 13 Teilen Schwefel und 25 Teilen Schwefelnatrium in 5 Teilen Wasser versetzt und im Wasserbade etwa 24 Stunden lang zum Sieden erhitzt. In der Flüssigkeit befindet sich alsdann die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffes; man kann dieselbe entweder durch Fällen mit Kochsalz abscheiden oder aber nach vorherigem Einblasen von Luft in die verdünnte Lösung den Farbstoff selbst ausscheiden. Der Farbstoff ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Natronlauge mit rotvioletter Farbe und in Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Reduktion der Lösung, die jedoch an der Luft bald wieder die ursprüngliche blaue Farbe annimmt. Durch Zusatz von Säuren wird der Farbstoff aus diesen Lösungen gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich blau-

schwarz auf. Er färbt Baumwolle in schwefelnatriumhaltiger Flotte direkt blau an.

Beispiel 2.

Verwendet man das aus p-Aminophenol und Äthyl-o-toluidin entstehende Indophenol und verarbeitet dasselbe wie im Beispiel 1 beschrieben, so erhält man nach dem Einleiten von Luft in die verdünnte Reaktionslösung einen blauen Farbstoff, der in Wasser schwer, in Natronlauge leicht mit rotvioletter Farbe und sehr leicht in Schwefelnatrium unter Bildung der Leukoverbindung löslich ist. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist reinblau. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sehr reine indigoblaue Töne.

Beispiel 3.

5 Teile des aus p-Aminophenol und Äthyl- α -naphthylamin erhältlichen Indophenols werden in 100 Teilen Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 13 Teilen Schwefel und 25 Teilen Schwefelnatrium in 5 Teilen Wasser versetzt. Man erhitzt die Mischung etwa 24 Stunden zum Sieden und erhält beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches entsprechend der Vorschrift

des Beispiels 1 einen reinblau färbenden Farbstoff. Derselbe löst sich in Wasser nicht auf, leicht dagegen in Natronlauge mit rotvioletter Farbe und in Schwefelnatrium unter Bildung der Leukoverbindung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist trübe blau.

Beispiel 4.

Das aus p-Aminophenol und 1·2-Naphthylaminsulfosäure entstehende Indophenol liefert, in gleicher Weise wie vorstehend behandelt, ein dunkles Pulver, das in Wasser oder Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist und in Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Bildung der Leukoverbindung in Lösung geht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist reinblau. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle klare grünblaue Töne, die bei der Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in ein reines Blau übergehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Schwefel und Schwefelalkalien auf Indophenole in siedender alkoholischer Lösung einwirken läßt.

No. 172079. (O. 4945.) KL. 22 d. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von blauen Schwefelfarbstoffen.

Vom 24. August 1905.

Ausgelegt den 8. Februar 1906. — Erteilt den 30. April 1906.

Durch gemeinsame Oxydation von p-Aminophenol mit den Monoalkylderivaten des o-Chloranilins entstehen in vorzüglicher Ausbeute neue, recht beständige Indophenole. Es wurde nun gefunden, daß diese Indophenole oder vorteilhafter noch die daraus durch Reduktion darstellbaren Diphenylaminderivate beim Schmelzen mit Alkalipolysulfiden in neue, wertvolle blaue Schwefelfarbstoffe übergeführt werden.

Bei genauer Untersuchung dieser Farbstoffe wurde die überraschende Tatsache gefunden, daß dieselben chlorfrei sind. Es tritt also während der Schwefelschmelze das Chloratom mit dem Polysulfid in Reaktion und wird wahrscheinlich durch die SH-Gruppe ersetzt. Eine derartige Substitution des Chlors auf der Amidoseite von Diphenylaminderivaten ist bis-

her noch nicht beobachtet worden und konnte nicht vorausgesehen werden.

In der Patentschrift 161665 und der amerikanischen Patentschrift 776264 sind zwar Farbstoffe aus Dichlor- bzw. Monochloroxydialkylaminodiphenylamin beschrieben, welche ebenfalls chlorfrei sind, daselbst befinden sich aber die Chloratome auf der Oxseite des Diphenylaminkomplexes und noch dazu in Orthostellung zur negativen Hydroxylgruppe. Im vorliegenden Falle steht jedoch das Chlor neben der stark positiven Alkylaminogruppe. Es konnten also die dort gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf die hier beschriebenen Farbstoffe übertragen werden. Hierzu kommt aber noch, daß in der Patentschrift 152689, woselbst Farbstoffe aus den Indophenolen bzw. Diphenylaminderivaten aus o-o-Dichlor-p-

phenylendiamin und Phenolen beschrieben sind, von einer Labilität der Chloratome nichts erwähnt ist, was bei deren Vorhandensein doch sicher geschehen wäre. Von den Farbstoffen des Patentes 152689 unterscheiden sich diejenigen des vorliegenden Verfahrens noch dadurch, daß sie Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade direkt blau färben, während jene Baumwolle in graugrünen bis graublauen Tönen anfärben, welche erst beim Verhängen an der Luft in violett übergehen.

Von dem in der Patentschrift 133481 beschriebenen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende durch die eigenartige Reaktionsfähigkeit des Chloratoms und die dadurch bedingte Verschiedenheit der erhaltenen Produkte. Die vorliegenden Farbstoffe besitzen wesentlich rötlichere Nuancen als die der Patentschrift 133481 und zeichnen sich durch ihre hervorragende Waschechtheit aus, worin sie diese bedeutend übertreffen. Diese Eigenschaft verleiht den Farbstoffen besonderen technischen Wert. Ein charakteristischer Unterschied beider Farbstoffgruppen besteht ferner in dem Verhalten ihrer Ausfärbungen gegenüber verdünnten Säuren. Die des vorliegenden Verfahrens werden dadurch etwas nach grün, diejenigen der Patentschrift 133481 etwas nach rot verändert.

Beispiele:

Darstellung der Diphenylamin-derivate.

Lösungen von 327 Teilen p-Aminophenol in 1500 Teilen Wasser und 400 Teilen Salzsäure 20° Bé. und von 425 Teilen o-Chloromethylamin (vergl. Friedländer, Monatshefte für Chemie 1898, S. 638) in 3500 Teilen Wasser und 700 Teilen Schwefelsäure 66° Bé. werden gemischt, mit Eis versetzt und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° eine Lösung von 600 Teilen Natriumbichromat in 2000 Teilen Wasser zufließen gelassen. Das Indophenol bildet sich sehr schnell und scheidet sich zum Teil in kristallinischem Zustand aus. In Alkohol löst es sich mit kornblumenblauer Farbe. Nach beendigter Oxydation läßt man erst 2650 Teile Natronlauge 35° Bé. und dann eine Lösung von 1100 Teilen Schwefelnatrium (kristallisiert) in 2000 Teilen Wasser zufließen und erwärmt auf 70° C. Hierbei geht das gebildete p-Oxy-p'-methylamino-m'-chlordiphenylamin in Lösung. Vom Chromrückstand wird abfiltriert, noch heiß mit 3450 Teilen Salzsäure 20° Bé. versetzt und filtriert. Nach Zusatz von Salz scheidet sich aus der erkalteten Lösung das salzsaure Diphenylaminderivat in grauweißen Nadeln ab. Die Darstellung der äthylierten Base geschieht in gleicher Weise. Durch die Schwerlöslichkeit

ihrer Hydrochlorate, welche einen Zustand vorzüglicher Reinheit bedingt, unterscheiden sich diese Basen vorteilhaft von den Diphenylaminderivaten der Patentschrift 133481, deren Hydrochlorate sehr leicht löslich sind und die aus ihren Lösungen durch kohlen saure Alkalien abgeschieden werden müssen. Das p-Oxy-p'-methylamino-m'-chlordiphenylamin schmilzt bei 105° C, die äthylierte Base bei 115° C. Ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft schnell blau.

Darstellung der Schwefelfarbstoffe.

240 Teile Schwefelnatrium (kristallisiert), 96 Teile Schwefel und 50 Teile Wasser werden geschmolzen und bei 50° C 74,5 Teile p-Oxy-p'-äthylamino-m'-chlordiphenylaminchlorhydrat und 35 Teile Natronlauge 35° Bé. eingetragen. Man dampft dann im Ölbad bis zu einer Innentemperatur von etwa 115° C ein und hält 14 Stunden bei dieser Temperatur. Dann wird die Schmelze mit 2500 Teilen Wasser verdünnt, filtriert und der Schwefelfarbstoff durch Einblasen von Luft gefällt. Er bildet nach dem Trocknen ein schwarzviolett Pulver und ist in Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol fast unlöslich, in warmem Glycerin und in verdünnten Schwefelalkalien mit rötlicher Farbe löslich als der nach dem D. R. P. 133481 aus Monoäthylaminooxydiphenylamin dargestellte.

Auf Baumwolle erzeugt er rötlichblaue Töne, welche wesentlich rötter sind als die mit dem Farbstoff der Patentschrift 133481 erhaltenen und sich vor diesen durch ihre hervorragende Waschechtheit auszeichnen. Auch die übrigen Eigenschaften, wie Licht-, Säure- und Kochechtheit sind vorzüglich.

Der Farbstoff aus der methylierten Base, in gleicher Weise dargestellt, färbt Baumwolle in blauerer Tönen der gleichen guten Echtheitseigenschaften und ist dem eben beschriebenen sehr ähnlich.

Bei der Schmelze kann das Verhältnis von Schwefel zu Schwefelnatrium auch so gewählt werden, daß sich Natriumtrisulfid oder Pentasulfid bildet.

Die Schmelzen sind so gleichmäßig, daß ein Zusatz von Glycerin oder anderen Verdünnungsmitteln nicht nötig ist, aber es schadet ein solcher auch nichts.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von blauen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man p'-Methyl- oder Äthylamino-m'-chlor-p-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt.

No. 156478. (K. 26357.) KL. 22 d. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes.

Vom 27. November 1903.

Ertoschen April 1907.

Ausgelegt den 14. Juli 1904. — Erteilt den 10. Oktober 1904.

Vorliegendes Verfahren bezieht sich auf die Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffes durch Verschmelzen desjenigen Indophenols mit Schwefel und Schwefelnatrium, das bei gemeinsamer Oxydation von Acetyl-amido-o-phenol mit p-Phenylendiamin entsteht.

Die Anwesenheit der Acetylamidogruppe bedingt insofern ein gewerblich neues Resultat, als das in analoger Weise aus Phenol und p-Phenylendiamin erhältliche Indophenol in der Schwefelschmelze einen Farbstoff ergibt, der bekanntlich zur Baumwollfaser nur eine geringe Verwandtschaft besitzt.

Beispiel:

a) Darstellung des Indophenols.

Die aus 138 g p-Nitranilin in der üblichen Weise durch Reduktion erhaltene neutrale Lösung von p-Phenylendiamin wird mit der aus 109 g o-Amidophenol erhaltenen Lösung von Acetyl-o-amidophenolnatrium in 4 l Wasser versetzt. Man kühlt nun durch Eis-zusatz auf 0° und läßt zu dem Gemische die Lösung von 1318 g Ferricyankalium und 212 g Soda in 4 l Wasser zufließen. Das Indophenol scheidet sich momentan als blauer Niederschlag ab, der filtriert, gewaschen und mit einer Lösung von 350 g kristallisiertem Schwefelnatrium in 3,5 l Wasser wieder aufgenommen wird. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich nun durch Einleiten von Kohlensäure das nahezu farblose Leukoindophenol wieder ab. In Wasser ist es schwer löslich, in Alkalien und in Säure löst es sich unter Bildung der entsprechenden Salze. Die Lösungen in Alkalien sind gegen Luft, die Lösungen in Säuren gegen Wärme empfindlich.

Durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln erhält man das Leukoindophenol in beständigen Kristallaggregaten.

b) Darstellung des Farbstoffes.

Das in oben beschriebener Weise gewonnene Leukoindophenol wird mit 1000 g Schwefelnatrium und 100 g Wasser gelöst, die Lösung von einem geringen Rückstand filtriert, mit 420 g Schwefel und 300 g Glycerin vermischt und offen bis auf 105° erhitzt. Sodann wird noch etwa 20 Stunden im Ölbad auf 120 bis 130° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser und Schwefelnatrium ausgezogen, der Auszug filtriert, durch Einleiten von Kohlensäure von Schwefel befreit und der geschwefelte Farbstoff selbst durch Luft abgeschieden. Getrocknet stellt er ein dunkles, bronzefarbiges Pulver vor, das Baumwolle in schwefelnatriumhaltigem Bad schön blau färbt. In Wasser löst sich der Farbstoff auf Zusatz von Schwefelnatrium mit rotvioletter Farbe. Wenig Natronlauge ruft in dieser Lösung keine Veränderung hervor, der Zusatz von weiterer Natronlauge scheidet einen violetten Niederschlag ab. Säuren bewirken einen braunen Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit violetter Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man das aus Acetyl-amido-o-phenol und p-Phenylendiamin erhältliche Indophenol mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt.

PATENTANMELDUNG K. 27148. KL. 22 d.

KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger blauer Farbstoffe.

Vom 9. April 1904.

Zurückgezogen November 1905.

Ausgelegt den 20. Juli 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger, blauer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die aus o-Acetamido-p-amidophenol und sekun-

dären Aminen der Benzolreihe durch gemeinsame Oxydation erhältlichen Indophenole in Form ihrer Leukoverbindungen mit Schwefel und Schwefelalkali verschmolzen werden.

No. 162156. (C. 12771.) KL. 22d. CHEMISCHE FABRIK vorm. SANDOZ IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe.

Vom 25. Mai 1904.

Ausgelegt den 29. August 1904. — Erteilt den 13. Juni 1905.

In der Patentschrift 123922 ist die Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe aus p-Oxyphenyl-1-amido-4-nitronaphthalinsulfosäuren beschrieben worden und daselbst hervorgehoben, daß je nach der Schmelztemperatur aus den gleichen Ausgangsmaterialien auch blauschwarze bis tiefschwarze Farbstoffe entstehen. Die Bildung solcher im Blaubetriebe unerwünschter Nebenprodukte läßt sich selbst bei größter Sorgfalt nie ganz vermeiden. Ähnliche Beobachtungen sind auch gemacht worden bei der in der Patentschrift 132212 beanspruchten Verwendung der Indophenole aus p-Amidophenol und α -Naphthylaminsulfosäuren.

Um nun bei diesen Ausgangsmaterialien einen einheitlichen Reaktionsverlauf herbeizuführen, wurde versucht, die freie Amidogruppe des Naphthalinkomplexes durch Substitution mit Arylresten vor weiteren Eingriffen zu schützen. Dabei wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß aus p-Oxyaryl-1-amido-4-arylamidonaphthalinsulfosäuren nicht blaue, sondern grüne Schwefelfarbstoffe entstehen; bei Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen zur Polysulfidschmelze gelingt es sogar, gelbgrüne Nuancen von bisher bei Schwefelfarbstoffen unerreichter Reinheit zu erzielen. Dieselben zeichnen sich überdies durch eine vorzügliche Lichtbeständigkeit und sehr gute Waschechtheit aus.

Als geeignete Ausgangsmaterialien haben sich die Leukoderivate derjenigen Indophenolsulfosäuren erwiesen, welche bei gemeinsamer Oxydation von Phenyl- bzw. p-Tolyl-1-naphthylamin-6, 7 oder 8-monosulfosäure und p-Amidophenol entstehen. Die Verwendung anderweitig, z. B. durch Chlor oder Methyl substituierter Arylverbindungen bietet im allgemeinen entweder keinerlei Vorteile oder übt geradezu einen ungünstigen Einfluß auf die Nuance der Endprodukte aus. Die Oxydation zu den hier zweckdienlichen Indophenolsulfosäuren kann beispielsweise in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron bei 5° nicht übersteigender Temperatur ausgeführt werden. Die intensiv violettrot bis violett gefärbten alkalischen Lösungen der Indophenolsulfosäuren gehen auf Zusatz von Schwefelnatrium schon in der Kälte in die mit gelblicher Farbe gelösten p-Oxyphenyl-1-amido-4-oxylamidonaphthalinsulfosäuren über, welche auf Zusatz von Säuren als in Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen leichter lösliche graue Niederschläge ausfallen. Sie lösen

sich in Schwefelalkalien sowie in neutralen Sulfiten unverändert mit gelblicher Farbe, ihre Lösungen in Alkalien und Alkalikarbonaten dagegen oxydieren sich bei Luftzutritt rasch zu den entsprechenden Indophenolsulfosäuren, die 1·8-Sulfosäuren unter Violetttrot-, die 1·6- und 1·7-Sulfosäuren unter Violettfärbung.

Beispiel 1.

40 kg 1-Phenylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalin-8-sulfosäure werden in eine kochende Lösung von 40 kg Schwefel und 100 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in 100 l Wasser eingetragen, auf 120° Siedepunkt eingedampft und nun unter Umrühren 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Alsdann löst man die Schmelze, aus welcher der größere Teil des gebildeten Farbstoffes als bronzeglänzendes Harz sich abgeschieden hat, in kochendem Wasser und isoliert den Farbstoff durch Ausfällen. Er stellt nach dem Trocknen ein bronzeglänzendes, in Wasser mit blaugrüner Farbe lösliches Pulver dar und färbt aus schwefelnatronhaltigem Bade ungebeizte Baumwolle in lebhaften blaugrünen Nuancen.

Beispiel 2.

100 kg kristallisiertes Schwefelnatrium und 40 kg Schwefel werden in 100 l kochendem Wasser gelöst und hierzu 40 kg 1-Phenylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalin-6- bzw. 7-sulfosäure (entsprechend phenylierter α -Naphthylaminsulfosäure Cleve) unter gutem Rühren eingetragen. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, setzt man 5 kg Kupferpulver oder eine konzentrierte Lösung von 7 kg Kupfervitriol zu und konzentriert die Schmelze bis auf 115° Siedepunkt, worauf man unter fortgesetztem Umrühren 20 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nunmehr wird die Schmelze in kochendem Wasser gelöst, filtriert und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen. Er löst sich in Wasser mit gelbgrüner Farbe, die beim Kochen mit Schwefelnatrium in ein helles Bräunlichgelb übergeht, und färbt aus solcher Lösung ungebeizte Baumwolle lebhaft gelbgrün.

Analog verhalten sich auch die von der p-Tolylamididosulfosäure derivierenden Farbstoffe. Die sämtlichen Farbstoffe dieser Reihe zeigen folgende gemeinsame Merkmale:

Sie sind in Wasser mit blauer bis gelbgrüner Farbe löslich; durch Säurezusatz wird der Farbstoff in grünblauen bis grünen Flocken gefällt, während überschüssiges Natron einen blauen Niederschlag erzeugt. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Farbstoffe mit stahlblauer Farbe; bei Verdünnung mit Wasser scheiden sie sich in blauen Flocken aus.

In Alkohol sind die Phenylderivate sehr schwer, die p-Tolylfarbstoffe etwas leichter mit grüner Farbe löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung grüner Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man 1-Phenyl- bzw. -Tolylamido-4-p-oxyphenylamidonaphthalinmonosulfosäuren mit Polysulfiden in oder ohne Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen erhitzt.

A. P. 776885 vom 8. September 1904, Böniger (Sandoz). E. P. 11863 vom 24. Mai 1904. Fr. P. 343377 vom 21. Mai 1904.

No. 187823. (O. 5013.) Kl. 22d. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON
IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen.

Vom 17. November 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 17. Juni 1907.

In den Berichten der Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 27, S. 2370, haben O. N. Witt und G. Schmitt naphthylierte Arylsulfamide beschrieben, welche durch Kondensation von α -Naphthylamin mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid entstehen. Diese Körper lassen sich mit p-Aminophenol und seinen Derivaten zu neuen Indophenolen zusammenoxydieren.

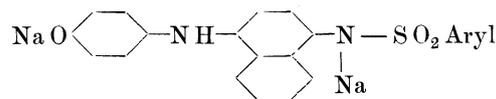
Es wurde nun gefunden, daß diese oder die daraus durch Reduktion entstehenden Phenyl-naphthylamin-derivate beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden sich in Schwefelfarbstoffe von vorzüglichen Echtheitseigenschaften überführen lassen. Von besonderem technischen Werte sind die grünen Farbstoffe, welche aus diesen Indophenolen bzw. Leukoindophenolen in der Schwefelschmelze bei Gegenwart von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen sich bilden, da sie trotz leichter Löslichkeit und großem Egalisierungsvermögen hervorragende Waschechtheit besitzen.

Schwefelfarbstoffe aus Indophenolen, aus p-Aminophenol und α -Naphthylamin bzw. dessen Sulfosäuren sind zwar schon bekannt, von blauschwarzer, grünblauer und grüner Nuance (vergl. Patentschrift 132312, französische Patentschrift 315669 vom 6. November 1901, amerikanische Patentschrift 741030), es mußte aber angenommen werden, daß mit der Vergrößerung des Molekuls durch den Arylsulfoest eine Vertiefung der Nuance nach Schwarz zu verbunden sein würde, zumal ja schon Toluolsulfamid allein (vergl. britische Patentschrift 16876, 1901, und französische Patentschrift 313586) in der Polysulfidschmelze einen grün-schwarzen Farbstoff liefert.

Neu und eigenartig ist an vorliegendem Verfahren die Verwendung von Indophenolen,

welche eine Arylsulfamidgruppe enthalten, wodurch sich verschiedene Vorteile ergeben.

Die Naphthylarylsulfamide sind alkalilöslich. Infolge dieser Eigentümlichkeit sind auch die hier verwendeten Indophenole bzw. Leukoindophenole wegen der zweifachen Salzbildung



und auch der fertige Schwefelfarbstoff sehr leicht löslich. Diese leichte Löslichkeit der hier verwendeten Produkte bewirkt einen außerordentlich glatten Reaktionsverlauf, und es ist die Farbstoffausbeute wesentlich besser als bei dem schwerlöslichen Farbstoff der amerikanischen Patentschrift 741030 aus dem Indophenol aus p-Aminophenol und α -Naphthylamin. Ferner ist der Unterschied in der Löslichkeit der Farbstoffe ein Beweis dafür, daß die Arylsulfogruppe während der Schmelze nicht abgespalten wird.

In der amerikanischen Patentschrift 741030 ist zwar auch die Verwendung sulfonierter Indophenole vorgesehen, welche bessere Resultate ergeben als das Indophenol aus p-Aminophenol und α -Naphthylamin, aber bei der Verschiedenartigkeit der Konstitution können die hier verwendeten Sulfamide nicht als ein selbstverständliches Äquivalent des sulfonierten Naphthylamins angesehen werden.

Da die zur Darstellung der α -Naphthylarylsulfamide gebrauchten Arylsulfochloride im Handel sehr billig zu haben, teilweise sogar Abfallprodukte sind, so ist das Verfahren sehr ökonomisch.

Es sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

Darstellung der Indophenole bzw. Leukoindophenole.

109 Teile p-Aminophenol werden in 1000 Teilen Wasser und 140 Teilen Natronlauge 35° Bé. gelöst, eine Lösung von 297 Teilen α -Naphthyl-p-tolylsulfamid in 1000 Teilen Wasser und 210 Teilen Natronlauge 35° Bé. zugegeben, mit Eis gekühlt, und eine Lösung von Natriumhypochlorit, welche 32 Teilen Sauerstoff entspricht, zufließen gelassen. Während der Oxydation soll die Temperatur nicht über 0° C steigen. Das Indophenol scheidet sich hierbei harzartig aus und wird direkt verschmolzen. Zur Darstellung des Leukoindophenols wird zu der Oxydationsflüssigkeit eine konzentrierte Lösung von 360 Teilen Schwefelnatrium gegeben und auf 75° erwärmt, die entstandene fast klare Lösung filtriert und durch Säure das gebildete Phenyl-naphthylamin-derivat als gelbbrauner Niederschlag gefällt. Es wird vorteilhaft als feuchter Preßkuchen weiter verarbeitet, da es sich beim Trocknen schon wieder etwas oxydiert. Seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell blauviolett, die alkoholisch alkalische Lösung reinblau. In diesem Verfahren können an Stelle von p-Amidophenol dessen Chlorsubstitutionsprodukte verwendet werden, α -Naphthyltoluolsulfamid kann durch α -Naphthylbenzolsulfamid ersetzt werden.

Beispiel 2.

Darstellung der Schwefelfarbstoffe.

46 Teile des aus p-Aminophenol und α -Naphthyl-p-toluolsulfamid erhaltenen Indo-

phenols oder die entsprechende Menge Leukoindophenolpaste werden in eine Schmelze aus 168 Teilen Schwefelnatrium (kristallisiert), 67 Teilen Schwefel und etwas Wasser eingetragen, eine Lösung von 8 Teilen Kupfersulfat oder 2 Teilen Kupferpulver zugegeben, bis zu einer Innentemperatur von 120° eingedampft und dann noch 20 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die grüne Schmelze wird mit 1000 Teilen Wasser verdünnt, heiß von geringen Verunreinigungen abfiltriert und der Farbstoff durch Einblasen von Luft gefällt. Er bildet nach dem Trocknen ein grüneschwarzes Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, in Schwefelalkalien mit grüner Farbe löst. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff grüne Nuancen von hervorragender Waschechtheit.

Indophenole oder Leukoindophenole, welche statt aus p-Aminophenol aus Chloraminophenolen, oder statt aus α -Naphthyltoluolsulfamid aus α -Naphthylbenzolsulfamid aufgebaut wurden, können in gleicher Weise in grüne Schwefelfarbstoffe übergeführt werden, welche alle im wesentlichen gleiche Nuance und Eigenschaften besitzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grünen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus p-Aminophenol oder seinen Chlorsubstitutionsprodukten und α -Naphthylarylsulfamiden darstellbaren Indophenole oder die daraus erhältlichen Leukoindophenole mit Alkalipolysulfiden bei Gegenwart von Kupfersalzen oder metallischem Kupfer erhitzt.

No. 179839. (R. 21394.) Kl. 22 d. Dr. CHRISTOPH RIS IN DÜSSELDORF.

Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Indophenolen.

Vom 18. Juli 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 19. November 1906.

In der Patentschrift 132212, welche von der Überführung von Indophenolen in Schwefelfarbstoffe handelt, findet sich, nach Aufzählung der für die Reaktion verwendbaren Substanzen, die nachfolgende Bemerkung: „Nicht geeignet sind dagegen alle Indophenolderivate, welche nicht wenigstens einen der Benzolreihe angehörigen Phenolrest enthalten“. Einen analogen Hinweis enthält das französische Patent 284387,

Friedlaender. VIII.

und es ist daselbst zur Erläuterung noch eine allgemeine Formel gegeben, welche die dieser Anforderung nicht entsprechenden Indophenole von der Reaktion ausschließt. Danach mußte angenommen werden, daß die bekannten Indophenole, welche sich von Paradiaminen und vom α -Naphthol ableiten, und von denen dasjenige aus Dimethyl-p-phenylendiamin als Kuppenblau in den Handel gekommen ist, zur

Darstellung von Schwefelfarbstoffen nicht geeignet sind.

Unerwarteterweise hat sich nun gezeigt, daß dieses keineswegs der Fall ist, sondern daß diese Indophenole bzw. ihre in schwefelalkalischer Lösung entstehenden Leukoderivate sich vielmehr bei der Schwefelung mit Alkalipolysulfiden leicht in neue Schwefelfarbstoffe überführen lassen, die ungebeizte Baumwolle violett bis blau färben.

Die zahlreichen neuen Indophenole bzw. Leukoindophenole, welche seit Entnahme des Patentes 132212 auf blaue Schwefelfarbstoffe verarbeitet worden sind, entsprechen — mit einer Ausnahme — der oben angeführten Bedingung, enthalten also sämtlich Phenolreste der Benzolreihe, wenn auch im übrigen die Reaktionsverhältnisse in mannigfacher Weise abgeändert worden sind. Erst die amerikanische Patentschrift 778478 beschreibt die Umwandlung des Indophenols aus p-Aminodimethylanilin und Monochlor- α -Naphthol in einen blauen Schwefelfarbstoff. Gleiche Eigenschaften der Farbstoffe vorausgesetzt, bietet indessen das unten beschriebene Verfahren, wo vom α -Naphthol selbst ausgegangen wird, eine wesentliche Vereinfachung bzw. Verbilligung; außerdem besitzt der nach vorliegender Erfindung erhaltene Farbstoff eine größere Färbekraft sowie eine reinere und etwas röttere Nuance. Durch verschiedene Veröffentlichungen, z. B. durch die Patentschrift 152689, war inzwischen die große Reaktionsfähigkeit von chlorierten Indophenolen bekannt geworden; gerade hierdurch dürfte, unter Annahme der Gültigkeit der oben angeführten, durch die Patentschrift 132212 vorgezeichneten Bedingungen für die Reaktionsfähigkeit der Indophenole, die Veranlassung für die Verwendung des damals technisch noch nicht erhaltenen Monochlor- α -Naphthols gegeben worden sein, während der einfachere Weg über das α -Naphthol selbst bisher nicht eingeschlagen wurde. Es konnte deshalb der Verlauf der in vorliegender Erfindung beschriebenen Reaktion in keiner Weise vorausgesehen werden.

Die neuen Farbstoffe zeigen gegenüber den bekannten blauen Schwefelfarbstoffen, die sich von Indophenolen aus Phenol und dessen Homologen ableiten, einen charakteristischen Unterschied; sie weisen nämlich noch zum Teil die Eigenschaften der ursprünglichen Indophenole auf, indem sie durch Mineralsäuren vollkommen gespalten werden, also wohl noch im wesentlichen den Indophenolrest als Chromophor enthalten, während für einige der obengenannten Farbstoffe eine Thiazinkonstitution nachgewiesen ist. Der geschwefelte Farbstoff aus p-Aminodimethylanilin und α -Naphthol entsteht in so großer Reinheit, daß er kristallisiert erhalten werden kann.

Die den Indophenolen aus p-Diaminen und α -Naphthol entsprechenden Leukoderivate zeigen in schwefelalkalischer Lösung für ungebeizte Baumwolle fast gar keine Affinität; wenn man versucht, dieselben, wie bei Schwefelfarbstoffen üblich, aufzufärben, so wird fast kein Leukoindophenol fixiert, beim Auswaschen mit Wasser fast alles entfernt, und durch nachträgliche Oxydation werden nur sehr schwache und unansehnliche Färbungen erzeugt. Im Gegensatz hierzu sind die neuen geschwefelten Indophenole Farbstoffe von sehr starker Affinität zur Baumwollfaser, die in der für Schwefelfarbstoffe üblichen Weise in sehr vollen Tönen angefärbt wird; die Leukokörper haften fest auf der Faser und lassen sich durch Waschen nicht entfernen; durch nachträgliche Oxydation nach bekannten Methoden werden die Farbstoffe entwickelt; wenn man von den Derivaten der einfachen p-Diamine ausgeht, so erhält man dunkelviolette Farbstoffe, dagegen schöne Blautöne verschiedener Schattierungen, wenn alkylierte p-Diamine angewendet werden. Zu ganz anderen, nämlich schwarzen Farbstoffen führt das Verfahren des erloschenen Patentes 131999, wonach das Indophenol aus p-Phenyldiamin und α -Naphthol zunächst mit Schwefel allein bei einer Temperatur bis 200° C und dann noch mit Schwefelnatrium bei 200 bis 250° C verschmolzen wird; diese sehr energische Schwefelung führt offenbar zu komplizierten, der Gruppe „Vidalschwarz“ zugehörigen Verbindungen, während demgegenüber die hier erhaltenen reinen blauen Farbstoffe ihre Entstehung der gemäßigten Schwefelung mit Polysulfid bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verdanken, wobei das Indophenolmolekül im wesentlichen noch intakt bleibt. Alle Färbungen der neuen Farbstoffe sind sehr gut licht-, wasch- und alkaliecht; gegenüber Säuren verhalten sich dieselben noch ähnlich wie die Indophenole selbst, indem sie durch Mineralsäuren angegriffen werden, verdünnte organische Säuren verändern indessen die Färbungen nicht. Die Farbstoffe lösen sich sämtlich in Schwefelnatriumlösung mit heller, grünlichgelber Farbe; in Alkohol wie auch in Benzol oder Toluol lösen sie sich mit blauer Farbe, weniger leicht in Äther; konzentrierte Schwefelsäure gibt unter Zersetzung bräunlich gefärbte Lösungen.

Beispiel:

Eine Preßpaste, enthaltend 25 kg des Indophenols aus p-Aminodimethylanilin und α -Naphthol wird mit 30 kg kristallisiertem Schwefelnatrium verrührt, wodurch nach kurzer Zeit eine helle Lösung entsteht; diese gibt man zu einer Auflösung von 15 kg Schwefel in 40 kg geschmolzenem, kristallisiertem Schwefelnatrium und dampft die Lösung auf

den Siedepunkt von 115° ein; hierbei scheidet sich das Leukindophenol bzw. dessen Natriumsalz als Öl aus und bleibt während der ganzen Reaktionsdauer ausgeschieden, reagiert aber nichtsdestoweniger leicht und glatt unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung; man erhält etwa 8 bis 10 Stunden am Rückflußkühler im Sieden, zu welcher Operation ein eiserner, mit Rührwerk versehener Kessel dienen kann, läßt alsdann erkalten und trennt den erstarrten Farbstoffkuchen von der nur Spuren von Farbstoff enthaltenden Mutterlauge. Der Farbstoff wird alsdann in etwa 500 l heißem Wasser unter Zuhilfenahme von 20 kg Schwefelnatrium aufgelöst. Aus der entstandenen grünlichen Lösung kann der Farbstoff dann entweder durch Oxydation, wie z. B. durch einen Luftstrom, ausgefällt oder aber als Leukoverbindung, am besten mit Natriumbikarbonat, abgeschieden werden; die Leukoverbindung wird abfiltriert und getrocknet; hierbei färbt sie sich bei Luftzutritt dunkelblau und nimmt Bronzeglanz an. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle sehr schöne blaue Töne von den oben angegebenen Eigenschaften. Aus der Lösung in heißem Benzol scheidet er sich beim Erkalten bzw. langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, kupferglänzenden, beiderseitig abgestumpften Prismen ab.

Verwendet man in obigem Beispiel analoge Indophenole, z. B. aus p-Aminodiäthylanilin, p-Aminomethyl-o-toluidin, p-Aminoäthyl-o-toluidin, p-Aminodiphenylamin, so entstehen ähnliche blaue Farbstoffe von meist etwas trüberer Nuance und etwas geringerer Färbekraft; die Indophenole aus p-Phenylendiamin bzw. aus p-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 5$) liefern dagegen dunkelviolette Farbstoffe.

Die Reaktionsbedingungen können selbstverständlich in verschiedener Weise abgeändert werden; so z. B. können andere relative Mengenverhältnisse eingehalten werden, zur Herstellung des Polysulfids kann Alkalilauge statt Schwefelnatrium verwendet werden, man kann statt der Lösung des Leukindophenols dieses in abgeschiedenem Zustande verwenden; die Temperatur kann entweder niedriger gehalten werden, wobei sich die Reaktion entsprechend verlangsamt, oder höher, wobei jedoch ein wesentliches Überschreiten derselben, z. B. auf über 160° keine günstigen Resultate mehr gibt; auch kann man in geschlossenen Apparaten arbeiten und hierbei in stärkerer Verdünnung arbeiten, als in obigem Beispiel angegeben; ferner können der Schmelze verdünnende Zusätze, wie z. B. Glycerin, beigemischt werden, oder es lassen sich statt Wasser auch andere Lösungsmittel verwenden, wie z. B. Alkohol, wobei schon beim Sieden auf dem Wasserbade eine durch Schwefelwasserstoffentwicklung sich anzeigende, wenn auch sehr langsame Reaktion stattfindet, die durch Erhöhung der Temperatur im Autoklaven beschleunigt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von violetten bis blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen, darin bestehend, daß die von α -Naphthol und p-Diaminen sich ableitenden Indophenole bzw. deren Leukoverbindungen mit Alkalipolysulfiden in der Wärme behandelt werden.

A. P. 821378 vom 28. Oktober 1905 (Farbstoff aus dem Indophenol, Dimethyl-p-phenylendiamin + α -Naphthol). Fr. P. 357587 vom 9. September 1905. E. P. 17540 vom 30. August 1905.

No. 170132. (F. 20470.) KL. 22 d. DR. KARL VON FISCHER IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe.

Vom 4. August 1905.

Ausgelegt den 14. Dezember 1905. — Erteilt den 12. März 1906.

Es wurde gefunden, daß grüne bzw. graublau Schwefelfarbstoffe entstehen, wenn Resorzin mit Schwefel und Nitrobenzol oder α -Nitronaphthalin (bzw. techn. Nitronaphthalin) oder einem der drei Chlornitrobenzole in offenem oder geschlossenem Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt werden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile zueinander können verändert werden.

Beispiel 1.

2 Teile Resorzin werden mit 1 Teil Schwefel und 1,4 Teilen Nitrobenzol etwa 6 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Gefäß auf 170 bis 175° erhitzt. Die nach dieser Zeit vollständig erstarrte schwarzgrüne Schmelze löst sich in Schwefelnatrium mit grüner Farbe. Der Farbstoff wird aus dieser Lösung von ungebeizter Baumwolle zunächst

mit grüner Farbe aufgenommen; beim Trocknen an der Luft oder durch Nachbehandlung mit verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung geht die Farbe in Graublau über. Der Farbstoff ist in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, in Natronlauge mit grünblauer Farbe löslich; durch verdünnte Schwefelsäure wird er aus der alkalischen Lösung in grünen Flocken gefällt, Kochsalz fällt die schwarzgrüne Natriumverbindung aus.

Durch Veränderung der Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile bei Einhaltung derselben Temperatur und Dauer des Erhitzens wird die Nuance verschoben.

Wendet man Resorzin, Schwefel und Nitrobenzol im Verhältnisse von 3 : 2,5 : 2 an, so entsteht ein blaugrau färbendes Produkt, während das Mengenverhältnis 1 : 6 : 1 einen mehr grünen Farbstoff liefert. Auch bei etwa 3 1/2 stündigem Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 175° im Verhältnisse der Bestandteile von 1 : 3 : 1 werden bläulichgrüne Töne erhalten.

Beispiel 2.

Ein ungebeizte Baumwolle grün färbender Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn Resorzin (1 Teil) mit Schwefel (2 Teile) und Nitrobenzol (1 Teil) etwa 3 1/2 Stunden auf 220 bis 230° in einem mit Steigrohr versehenen Gefäß erhitzt werden. Die schwarze Schmelze ist in Schwefelnatrium und in Natronlauge mit grüner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich; Säuren fallen aus der alkalischen Lösung den Farbstoff in hellgrünen Flocken; gegen Wasserstoffsperoxydlösung ist er ziemlich beständig.

6 stündiges Erhitzen auf 205 bis 215° unter Zusatz von Kupfersulfat (1 Teil) ergibt ein mehr olivgrüne Färbungen lieferndes Produkt, ebenso Erhitzen im geschlossenen Gefäß im Verhältnisse 1 : 2,5 : 1,2 auf 223 bis 224° etwa 3 1/2 Stunden und hierauf noch auf 240° etwa 1 Stunde.

Man kann auch in der Weise verfahren, daß man Resorzin (1 Teil) mit Schwefel (2 Teile) zunächst etwa 1 1/2 Stunden lang allein auf 220° erhitzt, dann das Nitrobenzol (1 Teil) zugibt und die Erhitzung noch etwa 4 Stunden fortsetzt. Man erhält auch so ein grün färbendes Produkt.

Beispiel 3.

Eine grünschwarze, in Schwefelnatrium mit grüner in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe lösliche Schmelze erhält man bei 6 stündigem Erhitzen auf 150 bis 170° bezw. 1/2 stündigem Erhitzen auf 205 bis 215° von Resorzin (1 Teil) mit Schwefel (2 Teile) und α -Nitronaphthalin (1 Teil). Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in Schwefelnatriumlösung unter Zusatz von Soda grün, durch Wasserstoffsperoxyd wird die Farbe etwas dunkler. Zusatz von Kupferpulver (1/2 Teil), Temperatur 200°, Dauer des Erhitzens 5 1/2 Stunden, gibt einen Farbstoff, der mehr olivgrüne Töne auf Baumwolle färbt.

Bei Änderung der Mengenverhältnisse von Resorzin : Schwefel : Nitronaphthalin in 1 : 1/2 : 1, Anwendung einer Temperatur von 200 bis 220°, Dauer des Erhitzens 2 Stunden, wird dasselbe Resultat erzielt wie bei dem ersten Versuch ohne Zusatz von Kupferpulver.

Beispiel 4.

Auch die drei Chlornitrobenzole ergeben, wenn sie mit gleichen Teilen Schwefel und Resorcin auf 200° erhitzt werden, ungebeizte Baumwolle blaugrün färbende Schwefelfarbstoffe. Die Dauer des Erhitzens kann z. B. betragen

beim o-Chlornitrobenzol	etwa	1 1/4	Stunden,
- m-	-	1 3/4	-
- p-	-	3/4	-

Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe:

aus Resorzin, Schwefel und	in Natronlauge löslich	in konz. Schwefelsäure	in Schwefelnatrium
o-Chlornitrobenzol	braungrün	blau	braun
bezw. p-Chlornitrobenzol	grün	blau	grün
bezw. m-Chlornitrobenzol	olivgrün	blau	grün.

Durch Wasserstoffsperoxydlösung werden die Ausfärbungen beim o- und m-Derivat mehr blaugrau, während die aus der o-Verbindung erhaltene Färbung blaugrün bleibt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von grünen bzw. graublauen Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Resorzin mit Schwefel

und Nitrobenzol oder α -Nitronaphthalin oder einem der drei Chlornitrobenzole im offenen oder geschlossenen Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt wird.

No. 161516. (A. 9977.) KL. 22 d. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von rötlichen Schwefelfarbstoffen.

Vom 5. Mai 1903.

Erlöschen August 1907.

Ausgelegt den 5. Oktober 1903. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Wird Resorzin mit Dimethylanilin oder Dimethyl-o-toluidin und Schwefel zusammengeschmolzen, so werden neue Schwefelfarbstoffe von rötlichen Tönen erhalten. Die Nuancen der Farbstoffe sind rot bis korinthfarben und für sich allein nicht besonders ansehnlich, besitzen jedoch Wert zum Nuancieren der verschiedensten Schwefelfarbstoffe nach Rot, da es an derartigen Tönen unter den bisher im Handel befindlichen Schwefelfarbstoffen gefehlt hat. Die roten Farbstoffe treten als Zwischenprodukte bei den Schmelzen auf und bilden sich auch, wenn mit verhältnismäßig wenig Schwefel geschmolzen wird, besitzen aber eine ungenügende Walkechtheit, die erst bei den höher geschwefelten korinthfarbenen Farbstoffen genügend wird.

Beispiel 1.

17,5 kg Resorzin, 7,2 kg Dimethylanilin und 16 kg Schwefel werden am Rückflußkühler auf etwa 500° Badtemperatur erhitzt; es findet lebhaftes Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche nach einigen Stunden nachläßt. Es wird so lange erhitzt, bis diese Gasentwicklung beendet ist und die in der Hitze zähflüssige Schmelze beim Erkalten vollkommen spröde wird. Die erkaltete Schmelze wird fein gemahlen und kann direkt zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff bildet ein dunkles, glänzendes Pulver und löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und in Schwefelnatron mit

trübdunkelroter Farbe, etwas weniger leicht in kochender Sodalösung und schwer in Ammoniak; in heißem Alkohol ist er ziemlich löslich mit orangeroter Farbe und schwacher gelblicher Fluoreszenz; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt. Mit Reduktionsmitteln wie Zink und Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff. In salzhaltiger schwefelalkalischer Lösung wird ungebeizte Baumwolle in korinthfarbenen Tönen angefärbt.

Beispiel 2.

27,5 kg Resorzin, 17,5 kg Dimethyl-o-toluidin und 8 kg Schwefel werden wie im Beispiel 1 angegeben verschmolzen. Der Farbstoff zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der vorige, jedoch reiner rote Lösungen und stärkere Fluoreszenz der alkoholischen Lösung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange gefärbt. Ungebeizte Baumwolle wird im schwefelalkalischen Salzbad rot gefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von rötlichen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß Resorzin mit Dimethylanilin oder Dimethylortho-toluidin und Schwefel bei höherer Temperatur verschmolzen wird.

No. 160395. (F. 18493.) KL. 22 d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe.

Vom 10. Februar 1904.

Ausgelegt den 5. Januar 1905. — Erteilt den 27. März 1905.

Erhitzt man Resorzin mit Schwefel unter Zusatz von Formylverbindungen aromatischer

Basen, z. B. von Formanilid, auf höhere Temperatur, ohne oder mit Anwendung von

Druck oder Lösungsmitteln, so erhält man Farbsäuren, welche, in Schwefelalkali gelöst, auf Baumwolle rötliche Töne erzeugen.

Beispiel 1.

1 Teil Formanilid, 2 Teile Resorzin, etwa $\frac{1}{2}$ Teil Glyzerin werden mit 2 Teilen Schwefel unter Umrühren — im offenen, nötigenfalls mit Rückfußkühler versehenen, oder geschlossenen Gefäß — auf 180 bis 185° erhitzt. Es wird auf dieser Temperatur etwa 5 Stunden gehalten. Die Schmelze zeigt folgende Eigenschaften: Sie stellt ein schwarzrotes Produkt dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol zum Teil mit rötlicher Farbe löslich ist. In Schwefelnatrium und in Natronlauge ist der Farbstoff mit rötlicher Farbe löslich, auf Zusatz von Säuren fällt der Farbstoff in bräunlichschwarzen Flocken aus. Er färbt in schwefelalkalischem Bade ungebeizte Baumwolle in rötlichen Tönen an.

Beispiel 2.

1 Teil Formanilid, 2 Teile Resorzin werden mit 2 Teilen Schwefel, 1,25 Teilen Salmiak etwa 4 Stunden auf 195° erhitzt. Die Schmelze zeigt der nach Beispiel 1 erhaltenen analoge Eigenschaften.

Beispiel 3.

1 Teil Formanilid, 2 Teile Resorzin werden mit 4 Teilen Schwefel etwa 6 bis 8 Stunden

auf 180 bis 190° erhitzt. Das erhaltene Produkt färbt ähnlich wie das nach Beispiel 1 erhaltene, nur etwas grauer und trüber.

Beispiel 4.

1 Teil Formanilid, 2 Teile Resorzin werden mit 6 Teilen Schwefel etwa 6 bis 8 Stunden auf 185 bis 195° erhitzt. Die Schmelze färbt in schwefelalkalischem Bade in rötlichen Tönen, die etwas gelber und schwächer als im Beispiel 1 sind.

Beispiel 5.

2 Teile Formanilid, 2 Teile Resorzin werden mit 10 Teilen Schwefel in der vorbeschriebenen Weise auf 180 bis 210° erhitzt.

An Stelle des Formanilids können auch die Formylverbindungen anderer aromatischer Basen verwendet werden, so z. B. Formyl-o-toluidin, Formyl-p-toluidin, Formylbenzidin. Auch kann das Verhältnis zwischen Resorzin und Formylverbindung einerseits und dasjenige zwischen dieser und Schwefel andererseits wechseln.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung rötlicher, in Schwefelalkalien löslicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Resorzin mit Schwefel unter Zusatz von Formylverbindungen aromatischer Basen auf höhere Temperatur erhitzt.

PATENTANMELDUNG T. 10747. KL. 22 d. DR. V. TRAUMANN IN WÜRZBURG.

Verfahren zur Darstellung eines rötlichen Schwefelfarbstoffes.

Vom 23. Oktober 1905.

Ausgelegt den 9. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Baumwollens direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein

Gemisch von Diamino-Di-o-tolylmethan und Resorzin mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt.

PATENTANMELDUNG T. 10788. KL. 22d. DR. V. TRAUMANN IN WÜRZBURG.

Verfahren zur Darstellung von rötlichen Schwefelfarbstoffen.

Vom 7. November 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung Baumwolle direkt rötlich färbender, schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man das Kondensationsprodukt aus einem Molekul Formaldehyd mit einem Molekul Anilin und einem Molekul

Resorzin beziehungsweise dasjenige aus einem Molekul Formaldehyd mit einem Molekul o-Toluidin und 1 Molekul Resorzin, mit Resorzin und Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt.

PATENTANMELDUNG T. 10789. KL. 22d. DR. V. TRAUMANN IN WÜRZBURG.

Verfahren zur Darstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe.

Vom 7. November 1905.

Ausgelegt den 23. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung Baumwolle direkt rötlich färbender schwefelhaltiger Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man

Anhydro-p-amino-benzylalkohol beziehungsweise Anhydro-p-amino-m-toluyalkohol mit Resorzin und Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt.

PATENTANMELDUNG K. 27209. KL. 22d. E. KOECHLIN IN BELFORT.

Verfahren zur Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffes.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 19. Januar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines roten Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man nitrotoluolsulfosaures

Natrium und dehydrothioparatoluidinsulfosaures Natrium mit Chlordinitrobenzol, Schwefel und Schwefelnatrium erhitzt.

No. 168516. (F. 18955.) KL. 22d. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

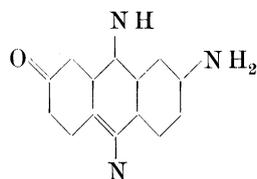
Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes.

Vom 9. Juni 1904.

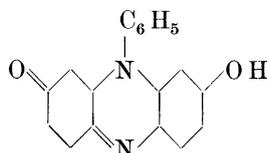
Ausgelegt den 6. November 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Versucht man Oxyazinbasen, welche zufolge der Patentschrift 126175 sich mittelst Alkalipolysulfid in Schwefelfarbstoffe überführen lassen, durch Erhitzen mit Schwefel allein, also auf einem anderen, und zwar einfacheren Wege zu schwefeln und damit in neue Schwefelungs-

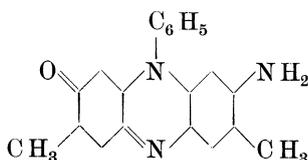
produkte überzuführen, so gelingt dies nicht; vielmehr bleiben die Basen bei dieser Behandlung entweder ganz unverändert, auch selbst bei hoher Temperatur, oder sie zerfallen bei sehr hoher Temperatur vollständig; so wird das Oxyazin:



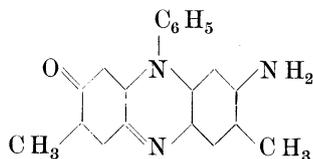
beim Erhitzen mit Schwefel selbst bei 200° überhaupt nicht verändert. Ebenso verhält sich die ganze große Reihe seiner von substituierten p-Aminophenolen oder von substituierten m-Diaminen oder von beiden sich ableitenden Homologen. So verhalten sich ferner auch die den vorigen entsprechenden Dioxyderivate, wie z. B. das Phenosafraninon:



welches durch Erhitzen mit Schwefel allein auch auf hohe Temperatur in keiner Weise in ein färbendes Schwefelungsprodukt überzuführen ist, vielmehr hierbei gänzlich unverändert bleibt. So verhält sich ferner z. B. auch das aus dem gebräuchlichsten Safranin des Handels, dem Toluosafranin, entstehende Toluosafraninon:



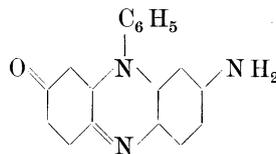
Es mußte demnach ganz ausgeschlossen erscheinen, mittelst freien Schwefels als Reagens aus den Oxyazinen Schwefelfarbstoffe zu erhalten. Es mußte dies ferner schon aus dem weiteren Grunde von vornherein ganz ausgeschlossen erscheinen, weil den Oxyazinen, wie z. B. den auch in Alkalihydraten ganz unlöslichen Safraninonen die Konstitution von Indophenolen zuzuschreiben ist, so z. B. dem Toluosafraninon die Formel:



Indophenole vermögen aber, mit freiem Schwefel erhitzt, nicht unter Bildung von Schwefelfarbstoffen zu reagieren, vielmehr lassen sich Indophenole nur mittelst Alkalipolysulfiden und durch ihre Leukoverbindungen hindurch, also

vermittelt eines ganz anderen Reagenzes und nach einer ganz anderen Reaktion in Schwefelfarbstoffe überführen.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß aus dem Phenosafranin erhaltliche Phenosafraninon:



eine vollkommene Ausnahme macht und trotz seiner Indophenolkonstitution sich einer gänzlich neuen Reaktion zugänglich erweist, nämlich beim Erhitzen mit freiem Schwefel auf etwa 190 bis 200°, unter nur minimaler Schwefelwasserstoffentbindung in ein Produkt überzugehen, welches sich als das Leukoprodukt eines in Schwefelnatrium löslichen und Baumwolle in sehr schönen rötlich violetten Tönen anfärbenden Schwefelfarbstoffes erweist; da, wie bemerkt, eine nur minimale Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, dürfte diese merkwürdige Reaktion in dem Sinne ihre Erklärung finden, daß gleichzeitige Substitution von Wasserstoff durch Schwefel und Addition des gebildeten Schwefelwasserstoffes im status nascens an die Chinongruppe unter Bildung eines Leukoproduktes eintritt. Diese Bildung eines Schwefelfarbstoffes speziell aus dem Phenosafraninon ist um so überraschender, als, wie zuvor erwähnt, das Toluosafraninon hierzu nicht imstande ist. Auch sonst ist diese Reaktion von derjenigen der Patentschrift 126175 gänzlich verschieden; es kommt offenbar im vorliegenden Falle Schwefel auf das Phenosafraninon in ganz anderer Weise zur Wirkung als dort der Schwefel in Form des Alkalipolysulfids; denn die Reaktionstemperaturen sind in beiden Fällen total verschieden. Bei der Reaktionstemperatur der Patentschrift 126175, nämlich bei etwa 130°, bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel allein keine Spur von Schwefelfarbstoff, erst bei sehr viel höherer Temperatur, nämlich bei der die Alkalipolysulfidschmelze der Patentschrift 126175 gänzlich versagt, indem der zunächst gebildete Farbstoff wieder zerstört wird, findet beim Erhitzen des Phenosafraninons mit Schwefel die Bildung des neuen violetten Schwefelfarbstoffes statt. Ob die Farbstoffe aus Phenosafraninon, nämlich der gemäß der Patentschrift 126175 gebildete und der nach vorliegendem Verfahren hergestellte, im wesentlichen identisch sind, konnte nicht festgestellt werden, ist auch belanglos. Die Alkalipolysulfidschmelze des Phenosafraninons nach Patentschrift 126175 macht nämlich im Gegensatz zu der Alkalipolysulfidschmelze der alkalilöslichen, nicht phenylierten Oxyazine sehr

große Schwierigkeiten; denn das Verschmelzen des Pheno-safraninons mit Alkalipolysulfid führt zur Ausscheidung von Klumpen in der Schmelze, welche, aus einem Zwischenprodukt bestehend, nur ungemein schwierig sich wieder lösen und in Schwefelfarbstoff überzuführen sind, so daß also viel Safraninon unverändert bleibt und man einen unechten Farbstoff erhält; erst durch sehr langes und allmähliches Erhitzen der Pheno-safraninonalkalipolysulfidschmelze auf 140° am Rückflußkühler werden echtere Schwefelungsprodukte erhalten. Nach dem neuen Verfahren dagegen genügt ein kurzes Erhitzen mit Schwefel, um direkt einen fertigen gebrauchsfähigen violetten Schwefelfarbstoff zu erhalten, so daß also diesem Verfahren, ganz abgesehen von seiner Neuheit, auch außerordentliche technische Vorzüge vor dem in der Patentschrift 126175 beschriebenen zukommen.

Beispiel:

10 Teile Pheno-safraninon werden in fein gepulvertem Zustand bei etwa 115 bis 120° in 30 Teile geschmolzenen Schwefel eingetragen. Unter Umrühren wird die Temperatur auf etwa 200° erhöht; es wird bei dieser Temperatur gehalten, bis keine Farbstoffzunahme mehr zu erkennen ist, was sehr bald der Fall ist. Das Produkt wird nach dem Erkalten fein gepulvert und kann — in wäßrigem Schwefelnatrium gelöst oder durch geschmolzenes Schwefelnatrium in trockenes Natronsalz übergeführt —

direkt zum Färben verwendet werden. In dieser Lösung wird Baumwolle in violetten klaren Tönen angefärbt. Das Schwefelungsprodukt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sowie in Schwefelalkalien mit violetter Farbe. Aus schwefelalkalischer Lösung kann der Farbstoff mit Luft ausgeblasen werden, wobei geringe, aus nicht ganz reinem Pheno-safraninon stammende rote Verunreinigungen (hauptsächlich Pheno-safranin) in Lösung gehen, oder er kann auch mit Säuren ausgefällt werden.

Die Verhältnisse zwischen Safraninon und Schwefel können in weiten Grenzen schwanken. Auch kann man bei der Verschmelzung Verdünnungsmittel, wie Naphthalin, Benzidin usw., oder deren an der Farbstoffbildung sich ebenfalls nicht beteiligende Thiokörper zusetzen. Ferner kann die Schmelze unter Druck, eventuell unter Zusatz von Wasser, ausgeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man Pheno-safraninon mit Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt.

A. P. 778713 vom 30. Juli 1904, A. Schmidt (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). E. P. 16269 vom 22. Juli 1904. Fr. P. 350086 vom 27. Juli 1904.

No. 177493. (F. 19969.) KL. 22d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 168516 vom 9. Juni 1904.

Vom 17. März 1905.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

In dem Patent 168516 ist ein in Schwefelnatrium lösliches violett-färbendes Schwefelungsprodukt beschrieben, das durch Erhitzen von Pheno-safraninon mit Schwefel auf etwa 190° erhalten wird.

Es wurde nun gefunden, daß das so erhaltene Schwefelungsprodukt, welches, in Schwefelnatriumlösung oder in geschmolzenem Schwefelnatrium gelöst, Baumwolle in rötlich-violetten Tönen anfärbt, beim weiteren Verschmelzen mit Alkalipolysulfid bei Temperaturen von etwa 130 bis 140° in einen wesentlich blauer violetten und dabei noch echteren Farbstoff übergeht. Da die Verschmelzung

einerseits bis zur vollkommenen Umwandlung ziemlich viel Zeit erfordert, andererseits nur in sehr dickflüssigem Zustande und bei höherer Temperatur glatt erfolgt, ist es zweckmäßig, durch Rückflußkühler einer zu weitgehenden Verdunstung und damit einem Festwerden der Schmelze vorzubeugen. Da die Pheno-safraninonschwefelschmelze des Hauptpatentes 168516 noch große Mengen unverbrauchten Schwefels enthält, kann die hier beschriebene Alkalipolysulfidschmelze auch mittelst Schwefelnatrium allein oder unter Zusatz von verhältnismäßig wenig Schwefel vorgenommen werden.

Beispiel:

500 Teile Violettschmelze nach dem Verfahren des Hauptpatentes 168516 (z. B. aus 135 Teilen Phenosafranin und 440 Teilen Schwefel) werden in 800 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 100 Teilen Schwefel gelöst; durch Kochen unter Rühren wird die Schmelze allmählich auf etwa 132 bis 135° Innentemperatur gebracht; dann wird bei aufgesetztem Rückflußkühler etwa 20 Stunden unter Rühren bei obiger Temperatur weiter verschmolzen. Die Schmelze kann dann entweder zur Trockene gebracht und direkt zum Färben verwendet werden, oder es wird der Farbstoff in der für die Isolierung von Schwefelfarben üblichen Weise mit Luft, Säuren oder ähnlich wirkenden Mitteln isoliert. Der so erhaltene Farbstoff färbt im schwefelnatriumhaltigen Bade Baumwolle in echten bläulich-violetten Tönen an. Er zeigt im allgemeinen dieselben physikalischen Eigenschaften wie der Farbstoff des Hauptpatentes, unterscheidet sich

jedoch von demselben durch seine viel blauere Nuance und größere Echtheit.

Auch gegenüber dem Verfahren des Patentes 126175, angewendet auf Phenosafranin, zeigt das vorliegende Verfahren wesentliche Unterschiede; der nach dem letzteren entstehende Farbstoff besitzt wesentlich blauere Nuance und größere Echtheit; auch ist das Herstellungsverfahren insofern ein einfacheres, als hier nicht die bei der direkten Alkali-polysulfidschmelze so lästige Klumpenbildung eintritt.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 168516 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man zwecks Verschiebung der Nuance nach Blauviolett und Erhöhung der Echtheit den aus Phenosafranin durch Erhitzen mit Schwefel erhaltenen Farbstoff noch mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt.

No. 179960. (F. 20045.) Kl. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffes.

*Zusatz zum Patente 168516 vom 9. Juni 1904.)**

Vom 8. April 1905.

Ausgelegt den 6. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

In dem Patent 177493, Zusatz zu Patent 168516, ist ein bläulich violetter Schwefelfarbstoff beschrieben worden, erhalten durch weitere Verschmelzung des violetten Schwefelungsproduktes nach Patent 168516 mit Schwefelnatrium und Schwefel auf höhere Temperatur. Es wurde nun gefunden, daß, wenn diese Schwefelnatriumschwefelschmelze unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen ausgeführt wird oder der kupferhaltige Zusatz nach beendigter Schmelze oder im Laufe der Schmelze gemacht und hiernach noch längere Zeit erhitzt wird, man einen rotvioletten Schwefelfarbstoff erhält, welcher sich durch wesentlich röttere Nuance und auch größere Echtheit, besonders Lichtechtheit, von den Farbstoffen der Patente 168516 und 177493 auszeichnet.

Beispiel:

2000 Teile Schmelze, hergestellt nach den Angaben der Patentschrift 168516 (aus 1 Teil

Phenosafranin und 3 Teilen Schwefel bei etwa 195°), werden in 3200 Teilen geschmolzenem, kristallisiertem Schwefelnatrium und 400 Teilen Schwefel gelöst und unter Zusatz einer Kupfersulfidpaste verschmolzen, welche durch Fällen von 200 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 500 Teilen Wasser, und 200 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, gelöst in 500 Teilen Wasser, und Absaugen des gebildeten Schwefelkupfers hergestellt ist. Die Schmelze wird zweckmäßig so geleitet, daß allmählich auf 135° gegangen, dann Rückflußkühler aufgesetzt und so lange bei etwa 135 bis 145° verschmolzen wird, bis die Farbstoffbildung ganz beendigt ist und die Nuance sich nicht mehr ändert; hierzu waren z. B. 17 Stunden nötig. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben dienen, oder der Farbstoff wird aus der wäßrigen Lösung mit Luft oder Säure oder ähnlich wirkenden Mitteln ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt in lebhaften rotvioletten Tönen von großer

*) Früheres Zusatzpatent 177493.

Echtheit und Farbtintensität an. Die Verhältnisse bei der Schmelze können in weiten Grenzen variiert werden, so verschiebt z. B. eine geringere Menge Kupfer, als oben angegeben ist, die Nuance mehr nach der blauen, größere Mengen Kupfer noch mehr nach der roten Seite.

Patent-Anspruch:

In weiterer Ausbildung des Verfahrens nach Patent 168516 die Herstellung eines rot-violetten Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man die Schmelze gemäß Patent 177493, aber unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen ausführt.

No. 179961. (F. 20230.) KL. 22 d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

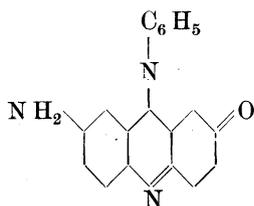
Verfahren zur Darstellung violetter Schwefelfarbstoffe.

Zusatz zum Patente 168516 vom 9. Juni 1904. *)

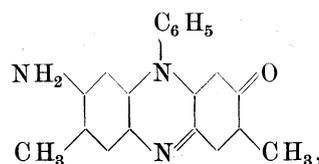
Vom 21. Mai 1905.

Ausgelegt den 6. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

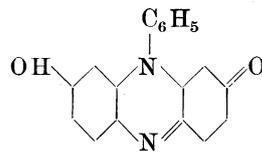
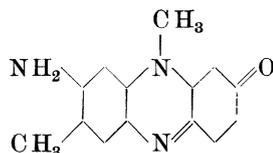
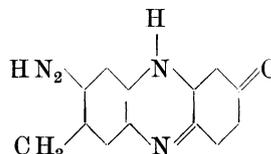
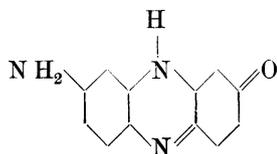
In dem Hauptpatent 168516 ist gezeigt worden, daß Phenosafraninon



zum Unterschied vom Toluosafraninon des Handels (aus p-Toluylendiamin)

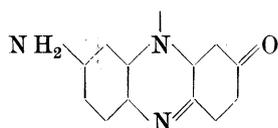


welches beim Erhitzen mit Schwefel allein keinen Schwefelfarbstoff liefert, bei derselben Behandlung glatt in einen violetten Schwefelfarbstoff umgewandelt wird; das Phenosafraninon nimmt in dieser Beziehung eine Ausnahme-stellung ein, denn auch andere Oxyazine, wie z. B.:



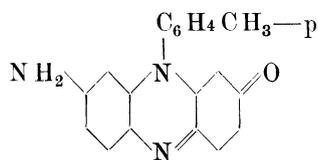
usw., sind samt und sonders nicht befähigt, mit Schwefel erhitzt, Schwefelfarbstoffe zu liefern.

Es wurde nun die weitere Beobachtung gemacht, daß auch andere Abkömmlinge des Phenosafraninons, die den Rest



an welchem sich die Phenyl- bzw. die Arylgruppe befindet, als solchen, also in nicht substituierter Form, enthalten, gerade so wie das Phenosafraninon selbst befähigt sind, mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt, in Schwefelfarbstoffe überzugehen. So liefert z. B. das Methylderivat des Phenosafraninons, welches aus einem Toluosafranin, entstanden durch Kuppelung mit p-Toluidin als Schlußmolekul durch Abspaltung einer Aminogruppe und Ersatz durch Sauerstoff erhalten werden kann, und dem die Konstitution

*) Frühere Zusatzpatente 177493 und 179960.



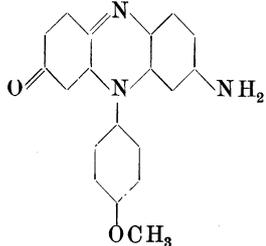
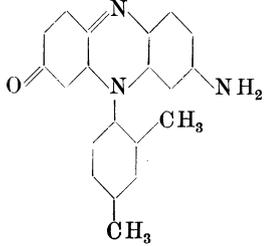
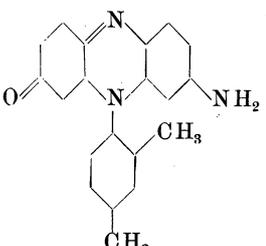
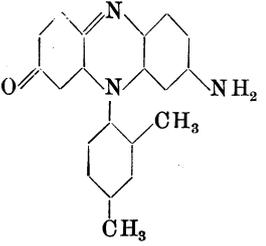
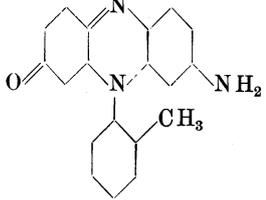
zukommt, mit Schwefel erhitzt, einen dem Farbstoff des Hauptpatentes ganz analogen Farbstoff. Auch ist dieser Farbstoff der gleichen Umwandlungen fähig wie der Farbstoff aus Phenosafraninon, liefert also z. B., wie in den Patenten 177493 und 179960 gezeigt wurde, mit Schwefelnatrium und Schwefel weiter erhitzt einen viel blauerem, mit Alkalipolysulfid und Kupfersalzen erhitzt dagegen einen viel röteren und lichtechteren Farbstoff. Wie das zuvor erwähnte Phenosafraninonsubstitutionsprodukt aus p-Toluidin verhalten sich die analog konstituierten Phenosafraninonsubstitutionsprodukte, z. B. die aus o-Toluidin, Xylidin $\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3$, p-Anisidin, p-Phenetidin.

Die Ausführung des Verfahrens ist analog derjenigen des Hauptpatentes und der früheren Zusatzpatente. So verfährt man z. B. in der Weise, daß man 1 Teil des Safraninons mit 3 Teilen Schwefel auf etwa 160 bis 200° erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die Schmelze kann — in Schwefelnatrium gelöst — direkt zum Färben verwendet werden.

Erhitzt man die polysulfidhaltige Lösung — zweckmäßig unter Zusatz weiterer Mengen Schwefel — unter Verdampfen des Wassers, bis eine dickliche Schmelze entstanden ist und sodann weiter am Rückflußkühler auf etwa 140° nach den Angaben der Patentschrift 168516, so erhält man einen blauerem, bei Kupferzusatz gemäß Patent 179960 einen röteren Farbstoff.

Nachfolgend Tabelle der Eigenschaften der so erhaltenen Farbstoffe.

		Alkohol	Äther	konz. H_2SO_4	NaOH	Na_2S
<p>Tolusafraninon</p>	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, getrocknet	rot	unlöslich	schmutzig blaurot	violett	violett
<p>Tolusafraninon</p>	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, weiter verschmolzen	blaurot	unlöslich	schmutzig blaurot	blau	violett
<p>Tolusafraninon</p>	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, weiter unter Zusatz von Kupfersalz verschmolzen	rot	unlöslich	schmutzig blaurot	rötlich-blau	rötlich-violett

		Alkohol	Äther	konz. H ₂ SO ₄	NaOH	Na ₂ S
<p>Anisylsafraninon</p> 	mit Schwefel erhitzt, Farbstoff in Na ₂ S gelöst und weiter verschmolzen	blaurot	unlöslich	schmutzig blaurot	blau	violett
<p>Xylidinsafraninon</p> 	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, zur Trockne	rot	unlöslich	schmutzig blaurot	violett	violett
<p>Xylidinsafraninon</p> 	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, weiter erhitzt	blaurot	unlöslich	schmutzig blaurot	blau	violett
<p>Xylidinsafraninon</p> 	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, unter Zusatz von Kupfersalz weiter erhitzt	rot	unlöslich	schmutzig blaurot	blaurot	rötlich-violett
	mit Schwefel erhitzt, in Schwefelnatrium gelöst, unter Zusatz von Kupfersalz weiter erhitzt	rot	unlöslich	schmutzig blaurot	blaurot	rötlich-violett.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens nach Patent 168516 und den Zusätzen 177493 und 179960,

darin bestehend, daß man das dort benutzte Phenosafraninon durch im Phenylkern substituierte Abkömmlinge ersetzt.

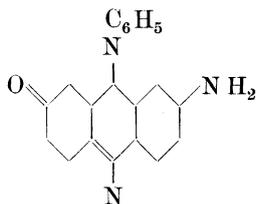
No. 178982. (F. 19032.) KL. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von violetten bis violettblauen Schwefelfarbstoffen.

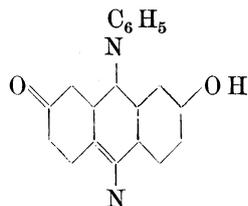
Vom 29. Juni 1904.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

In der Patentschrift 168516 ist gezeigt worden, daß man zu einem wertvollen Schwefelungsprodukt gelangt, wenn man Pheno-safraninon mit Schwefel auf etwa 180 bis 200° erhitzt; man erhält so aus dem Pheno-safraninon:



ein Schwefelungsprodukt, das sich in Schwefel-alkalien löst und in dieser Lösung ungebeizte Baumwolle in echten klaren violetten Tönen anfärbt. Versucht man nun in diesem Verfahren das Pheno-safraninon durch das Pheno-safranol:



zu ersetzen, indem man das letztere mit Schwefel auf etwa 190° und darüber erhitzt, so tritt keine Schwefelung ein, das Safranol bleibt vielmehr unverändert. Im Gegensatze zu Safraninon scheint also das Safranol der direkten Schwefelung unzugänglich zu sein. Es wurde nun gefunden, daß man auch das Pheno-safranol durch Erhitzen mit Schwefel in wertvolle Schwefelfarbstoffe überführen kann, wenn man es bei Gegenwart hochsiedender organischer Körper, wie z. B. bei Gegenwart von Phenolen, Aminen (Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Benzidin usw.), oder deren Thioverbindungen oder Acidylverbindungen usw. mit Schwefel erhitzt.

Beispiel 1.

10 Teile Pheno-safranol, 10 Teile Anilin, 30 Teile Schwefel werden auf etwa 170° ungefähr drei Stunden erhitzt. Das Produkt wird gepulvert und kann — in Schwefel-natrium gelöst — direkt zum Färben verwendet werden. Baumwolle wird in violetten Tönen angefärbt. Der Farbstoff läßt sich mit Säuren oder Luft fällen, er löst sich in Schwefel-natrium mit violetter Farbe, ebenso in Natron-lauge beim Erwärmen.

Erhöht man in diesem Beispiele die Temperatur zum Schlusse wesentlich, z. B. auf 240° und darüber, oder erhitzt sehr lange am Rückflußkühler, so wird der Farbstoff blauer und etwas trüber.

In ähnlicher Weise wie Anilin wirken auch andere Basen, wie z. B. die Toluidine, Thioaniline, Benzidin und ferner auch die Acidylverbindungen, wie z. B. Formanilid, Acetanilid usw.

Beispiel 2.

Ersetzt man in Beispiel 1 die dort angewendeten Basen durch Phenole, z. B. Karbol-säure, so erhält man ebenfalls einen violetten Schwefelfarbstoff. Es werden z. B. 20 Teile Safranol in 20 Teilen Karbolsäure heiß gelöst; unter Umrühren gibt man sodann etwa 60 Teile Schwefel zu, erhitzt auf etwa 170° ungefähr drei Stunden. Das Produkt kann — in Schwefelnatrium gelöst — direkt zum Färben verwendet werden. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie der nach Beispiel 1 hergestellte Farbstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von violetten bis violettblauen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Pheno-safranol mit Schwefel und hochsiedenden, zur Schwefelfarbstoffbildung selbst nicht befähigten Aminen oder Phenolen bezw. deren Acidylderivaten, Thioderivaten auf höhere Temperaturen erhitzt.

No. 171177. (F. 19958.) KL. 23d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe.

Vom 15. März 1905.

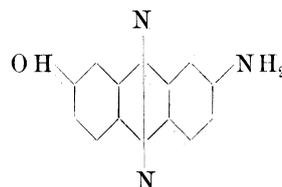
Ausgelegt den 11. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Die Patentschrift 126175 beschreibt violett-bis bordeauxfärbende Farbstoffe, erhalten durch Erhitzen von Oxyderivaten der Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivaten mit Alkalipolysulfiden. So entsteht z. B. aus dem Aminooxyphenazin auf diese Weise ein dunkles Bordeaux bzw. Bordeauxbraun; behandelt man diesen Farbstoff auf der Faser mit Kupfervitriol, so wird bekanntlich die Nuance wesentlich trüber und weniger wertvoll. So entsteht ferner z. B. aus dem Phenosafranol gemäß der Patentschrift 126175 ein Violettblau, das, auf der Faser gekupfert, nach Blau umschlägt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, wenn man hydroxylierte Azine der Kupferschmelze unterwirft, Farbstoffe erhalten werden, welche ganz andere Eigenschaften zeigen als diejenigen des Patentes 126175; sie färben vor allem mit viel röterer Nuance als die ohne diesen Zusatz hergestellten Farbstoffe und zeigen dabei meist auch eine größere Klarheit und besonders eine wesentlich größere Lichtechtheit. Dies Verhalten des Kupfers ist in jeder Hinsicht überraschend; so z. B. beeinflusst Kupfer in der Schwefelschmelze die Nuance der Farbstoffe sonst bekanntlich von blau nach grün, hier dagegen wird die Nuance — unter Zugrundelegung der Spektrallinien betrachtet — nach der umgekehrten Richtung gelenkt, z. B. von violettstichig dunkelrot bzw. rot nach rot bzw. gelblichrot, oder z. B. von blauviolett nach violettrot. Diese eigentümliche Wirkung des Kupfers in der Schmelze ist auch deshalb gänzlich überraschend, weil das nachträgliche Kupfern der Färbungen, welche mittelst der in der gewöhnlichen Oxyazinpolysulfidschmelze hergestellten Farbstoffe erzeugt sind, eine total andere Wirkung ausübt, nämlich die Nuance der Färbungen trübt und meistens sehr stark bläut; das Kupfern auf der Faser wirkt also ganz anders als das Kupfer in der Alkalipolysulfidschmelze. Die vorbeschriebene Wirkung des Kupfers ist ferner um so merkwürdiger, als die nachträgliche Behandlung auch der in der Schmelze gekupferten Farbstoffe mit Kupfersalzen auf der Faser zu völlig anderen Resultaten führt.

Beispiel 1.

15 Teile des salzsauren Aminooxyphenazins



werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 38 Teilen Schwefel, 7 Teilen Kupfervitriol gelöst in etwa 15 Teilen heißem Wasser bei etwa 120 bis 140° verschmolzen. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder der Farbstoff wird mit Luft oder Säuren usw. ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff färbt ein kupferfarbenes Dunkelrot.

Die Schwefelung kann in der üblichen Weise hinsichtlich der Verhältniszahlen, Temperaturen, Lösungsmittel usw. abgeändert werden; es werden hierbei selbstverständlich etwas verschiedene, aber immer in dem oben bezeichneten Sinne eindeutige Resultate erhalten.

Beispiel 2.

Ersetzt man in obigem Beispiel das genannte Aminooxyphenazin durch das entsprechende Methylderivat aus *m*-Toluylendiamin + *p*-Aminophenol usw., so erhält man ein ganz ähnliches, nur noch etwas gelberes Produkt.

An Stelle der vorgenannten Oxyazine können auch deren Sulfo- oder Karboxylderivate gesetzt werden.

Beispiel 3.

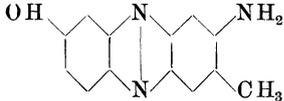
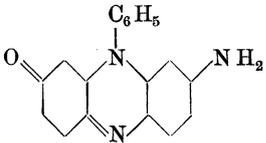
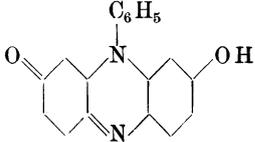
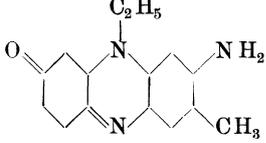
15 Teile Phenosafranol werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel und etwa 10,5 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 25 Teilen Wasser, allmählich unter Umrühren auf 125° erhitzt, bei welcher Temperatur etwa 15 Stunden gehalten wird; sodann wird auf 140° erhitzt und unter Verwendung des Rückflußkühlers etwa acht Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder der Farbstoff wird in üblicher Weise mit Luft oder Säuren isoliert. Baumwolle wird im schwefelalkalischen Bad rotviolett gefärbt.

Beispiel 4.

Wird an Stelle des Safranols im vorigen Beispiele das Phenosafraninon gesetzt, so wird ein schön violettroter Farbstoff von sehr viel größerer Lichtechtheit erhalten, als der nach der Patentschrift 126175 erhältliche bläulich-violette Farbstoff es ist. Man tut gut, die Erhitzung der Schmelze in diesem Falle noch allmählicher vorzunehmen, als im Beispiel 3 angegeben ist. Selbstverständlich ergeben Variationen in der Temperatur hier sowohl wie bei den vorgenannten und nachfolgenden Farbstoffen Änderung in der Nuance, so zwar, daß bei höherer Temperatur, z. B. 160 bis 180°, noch etwas echtere, aber etwas trübere Farbstoffe erhalten werden. In derselben Weise lassen sich die homologen Safraninone gewinnen, von denen sich zur Überführung in die den Gegenstand dieses Patentes bildenden Schwefelfarben besonders diejenigen eignen, welche sich von den mittelst p-Toluidin, o-Toluidin, Xylidin usw., als Schlußmolekul hergestellten Safraninonen ableiten.

Beispiel 5.

Setzt man an Stelle der eigentlichen Safraninone die im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten, einfachen hydroxylierten Azinen ähnlich den aromatischen Safraninonen offenbar chinoid-konstituierten, am Azinstickstoff alkylierten Safraninone, so erhält man Farbstoffe von bisher unerreichter Röte und Klarheit. So liefert z. B. das aus p-Nitrosophenol + Äthyl-m-toluyldiamin erhältliche Äthosafraninon ein sehr schönes klares und lichtehtes Bordeauxrot: 10 Teile des vorgenannten Äthosafraninons werden mit 50 Teilen Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel und der aus 7 Teilen Kupfervitriol und 7 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium hergestellten Kupfersulfidpaste unter Umrühren auf etwa 138° erhitzt, so daß das Wasser zum Teil abdestilliert; sodann wird am Rückflußkühler unter Umrühren weiter erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färbt im schwefelalkalischen Bade auf Baumwolle ein

	Farbstoff aus	färbt Baumwolle	löst sich in Na ₂ S	löst sich in NaOH
1.		kupferfarbendunkelrot	rotbraun	beim Erhitzen rotbraun
2.		kupferfarbendunkelrot (gelber)	gelbbraun	gelbbraun
3.		violettrot	rotviolett	rotviolett
4.		violettrot	violett	rötlichviolett
5.		klar bordeauxrot	rotbraun, beim Verdünnen rot	rot.

sehr schönes klares Bordeauxrot; dasselbe ist im Gegensatz zu dem ohne Kupfer hergestellten Farbstoff sehr lichtecht und noch röter im Ton; ganz ähnliche Nuancen ergeben das entsprechende vom p-Nitroso-o-kresol, sowie die vom Methyl-m-toluyldiamin sich ableitenden Produkte.

Werden in vorigen Beispielen an Stelle der eine freie NH_2 -Gruppe enthaltenden Oxyazine solche Oxyazine gesetzt, welche auch an der NH_2 -Gruppe alkyliert sind, so werden entsprechend blauere Farbstoffe erhalten.

An Stelle des in den vorigen Beispielen angegebenen Kupfervitriols können auch andere Kupferverbindungen, sowie auch die entsprechende Menge Kupfer genommen werden; schließlich kann die Kupferwirkung auch dadurch hervorgebracht werden, daß man Kupfergefäße benutzt; doch ist dies weniger vorteilhaft, da die Kupferaufnahme aus den Gefäßwandungen zu unregelmäßig ist.

Selbstverständlich kann man bei dieser Kupferschwefelung die üblichen Lösungsmittel, z. B. Glyzerin, anwenden, so z. B. besonders im Falle der chinoid-konstituierten, alkaliumlöslichen Oxyderivate der Azine.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man hydroxylierte Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate der Schwefelung mittelst Alkalipolysulfid und Kupfer oder Kupferverbindungen unterwirft.

Fr. P. 361608 vom 4. Juli 1905. A. P. 818980 vom 31. Juli 1905, A. Schmidt (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

No. 177709. (F. 20243.) Kl. 22 d. **FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING**
IN **HÖCHST A/M.**

Verfahren zur Herstellung von rötlichen bis violetten Schwefelfarbstoffen.

Zusatz zum Patente 171177 vom 15. März 1905.

Vom 24. Mai 1905.

Ausgelegt den 2. Juli 1906. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

Zufolge Patent 171177 erhält man mittelst der Kupferalkalipolysulfidschmelze wertvolle, lichtechte Farbstoffe von schön roter bis violett-roter Nuance; das Kupfer wirkt bei der Verschmelzung dieser Azine nach mehreren Richtungen: es beeinflusst die Nuance — im Gegensatz zu der Wirkung des Kupfers auf der Faser — stark nach rot, es läßt sehr lichtechte Farbstoffe entstehen, und die Bildung der neuen Farbstoffe erfolgt mit außerordentlicher Leichtigkeit auch in den Fällen, in welchen die Oxazine sehr wenig reaktionsfähig sind und sich sonst sehr schwer schwefeln lassen.

Es wurde nun gefunden, daß diese eigentümlichen Wirkungen des Kupfers nicht bloß auf die hydroxylierten Azine beschränkt sind, sondern sich vielmehr auch bei den arylierten, nicht hydroxylierten Azinen, den Safraninen, äußern.

Beispiel 1.

100 Teile reines Phenosafranin werden mit 550 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 250 Teilen Schwefel unter Zusatz einer Kupfer-sulfidpaste aus 100 Teilen Kupfervitriol auf

Friedlaender. VIII.

etwa 145° erhitzt und sodann am Rückflußkühler weiter verschmolzen, bis die Farbstoffbildung beendet ist, was z. B. nach etwa 60 bis 100 Stunden der Fall ist. Die Schmelze färbt direkt ein schönes rötliches Violett. Der Farbstoff kann aus der wäßrigen Lösung der Schmelze durch Ausblasen mit Luft oder Fällen mit Säuren gewonnen werden; er stellt nach dem Trocknen ein blauschwärzliches Pulver dar, das in verdünnten Säuren unlöslich ist, sich in heißem Schwefelnatrium mit violett-blauschwarzer Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe löst.

Beispiel 2.

Setzt man der Kupferalkalipolysulfidschmelze ein alkalisch wirkendes Mittel, z. B. Soda, zu, so erhält man im ganzen ähnliche, nur etwas blauer und trüber färbende Produkte.

Beispiel 3.

Ersetzt man im Beispiel 1 das Phenosafranin durch dessen mittelst Chlorierung oder Bromierung in konzentrierter Salzsäure

erhältliche Halogenisierungsprodukte, so erhält man Farbstoffe von vollständig gleichen Eigenschaften.

An Stelle des Phenosafranins lassen sich auch dessen Homologe verwenden, wobei diejenigen, welche den Azinrest des Phenosafranins in unsubstituierter Form enthalten, also z. B. das Tolusafranin aus p-Toluidin oder o-Toluidin als Schlußmolekul besser reagieren als die im Azinrest substituierten.

In vorigen Beispielen kann man an Stelle des Rückflußkühlers auch ohne einen solchen arbeiten, nur hat man dafür zu sorgen, daß die Schmelze bis zur beendigten Farbstoff-

bildung in flüssigem Zustande erhalten wird; es kann dies durch die üblichen Mittel, wie Wasserzusatz, Glycerinzusatz, Arbeiten unter schwachem Druck usw., geschehen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 171177 geschützten Verfahrens zur Herstellung rötlicher bis violetter Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort benutzten Oxyazine hier die nicht hydroxylierten arylierten Azine der Kupferalkalipolysulfidwirkung bei Temperaturen von 120 bis 160° aussetzt.

No. 179021. (F. 21155.) Kl. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violetter Schwefelfarbstoffe.

Zusatz zum Patente 171177 vom 15. März 1905.*)

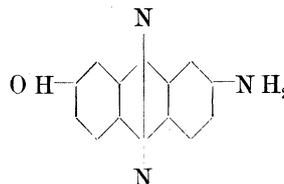
Vom 16. Januar 1906.

Ausgelegt den 2. August 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

In weiterer Ausbildung des Verfahrens nach Patent 171177 wurde gefunden, daß die dort beschriebene eigentümliche Wirkung des Kupfers und der Kupferverbindungen sich auch noch äußert, wenn nach beendigter oder auch während der Alkalipolysulfidschmelze von hydroxylierten Azinen oder von chinoid konstituierten alkaliunlöslichen Oxyazinen, wie Phenosafraninon, Äthosafraninon usw., oder von Halogen-, Sulfo-, Carboxyl-Substitutionsprodukten oder Homologen vorgenannter Oxyazine, der kupferhaltige Zusatz gemacht wird; dies Resultat ist um so überraschender, als die nachträgliche Behandlung der ungekupferten Farbstoffe auf der Faser zu ganz anderen Farbstoffen führt, indem nämlich durch die letztere Behandlung die Nuance der Färbungen trüber wird und in den meisten Fällen nach blau hin, also gerade in umgekehrter Richtung verändert wird. Übrigens hat das vorliegende Verfahren, welches zu ähnlichen Farbstoffen wie das des Hauptpatents führt, dem Verfahren des letzteren gegenüber keine Vorzüge.

Beispiel 1.

15 Teile salzsaures hydroxyliertes Azin (in



Alkalihydrat löslich) werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 37,5 Teilen Schwefel zu dem Farbstoff des Patents 126175 verschmolzen; sodann fügt man noch 30 Teile kristallisiertes Schwefelnatrium, 10 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 7 Teilen Kupfervitriol entspricht und erhitzt unter gutem Umrühren längere Zeit bis auf 110°. Der so erhaltene Farbstoff ist im wesentlichen identisch mit dem Farbstoff des Hauptpatents.

An Stelle dieses hydroxylierten Azins können auch dessen Kernsubstitutionsprodukte gesetzt werden, wie z. B. das entsprechende vom m-Toluyldiamin sich ableitende Methyl-derivat oder z. B. das von der p-Aminosalicylsäure sich ableitende Carboxyl- oder das von der p-Aminophenol-o-sulfosäure sich ableitende Sulfoderivat.

*) Früheres Zusatzpatent 177709.

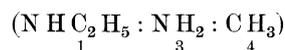
Beispiel 2.

15 Teile Phenosafraninon oder z. B. Toluosafraninon (aus dem entsprechenden mit p- oder o-Toluidin als Schlußmolekul hergestellten Toluosafranin) werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 37,5 Teilen Schwefel allmählich auf 125 bis 140° erhitzt; zu der so erhaltenen, gegebenenfalls mit etwas Wasser wieder verflüssigten Schmelze fügt man noch 30 Teile Schwefelnatrium, 10 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 10 Teilen Kupfervitriol entspricht und erhitzt unter gutem Umrühren längere Zeit bis gegen 140°. Die so erhaltenen Farbstoffe färben ähnlich wie diejenigen des Hauptpatents, nur in blauerem Tönen.

Beispiel 3.

Setzt man im vorigen Beispiel an Stelle der eigentlichen Safraninone die im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten hydroxylierten Azinen, ähnlich aber den aromatischen Safraninonen, offenbar chinoid konstituierten, alkaliumlöslichen Safraninone der Fettreihe, z. B. die aus p-Nitrosophenol bzw. p-Aminophenol, p-Amino-o-kresol, p-

Amino-o-chlorphenol, p-Aminophenol-o-sulfosäure, p-Aminophenolsalicylsäure und Monoäthyl- oder Monomethyl-m-toluylendiamin



(Monobenzyl-m-toluylendiamin usw.) erhältlichen Safraninone, so erhält man lichtechte, klare, bordeauxrote Farbstoffe.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 171177 geschützten Verfahrens zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die Kupferung der fertig gebildeten Schwefelfarbstoffe, erhalten durch Erhitzung der hydroxylierten Azine oder chinoid konstituierten alkaliumlöslichen Oxyazine bzw. deren Alkyl- und Arylderivate mit Alkalipolysulfid, im Gegensatz zu dem Verfahren des Hauptpatents durch nachträgliches Erhitzen mit Alkalipolysulfiden unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen bewirkt.

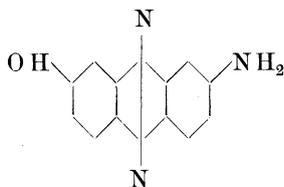
No. 181125. (F. 20290.) KL. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung klarer bordeauxroter Schwefelfarbstoffe.

Vom 7. Juni 1905.

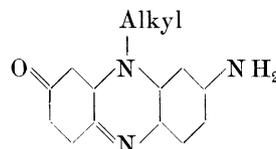
Ausgelegt den 30. August 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

In der Patentschrift 126175 sind braunviolette, blauviolette und rötlichviolette Schwefelfarbstoffe beschrieben, und zwar liefern die Oxyazine vom Typus:



violettbräunliche Farbstoffe von der Nuance etwa wie das Immedialbordeaux, also trüb-rötlichviolettbraun, die Safranole oder Safraninone blauviolette bis rötlichviolette Farbstoffe etwa von der Nuance des Thiogenviolett V, also ausgesprochenes Violett, wobei noch zu bemerken ist, daß die aus den Safranolen gebildeten Farbstoffe ganz säure- und sodaunecht,

also gänzlich unverwendbar sind. Schwefelfarbstoffe aus Körpern vom Typus:



d. h. aus am Azinstickstoff alkylierten Safraninonen sind in der Patentschrift 126175 nicht erwähnt.

Es wurde nun die überraschende und keineswegs aus der Patentschrift 126175 zu entnehmende Beobachtung gemacht, daß Körper des letztgenannten Typus in der Alkalipolysulfidschmelze zu wirklich bordeauxrot färbenden Schwefelfarbstoffen von bisher unerreichter Klarheit und unerreichter Röte führen: Es sind dies zum Beispiel die von in p-Stellung

zur Methylgruppe alkylierten m-Toluyldiaminen sich ableitenden, im Gegensatz zu den nicht alkylierten Oxyazinen alkalilöslichen, am Azinstickstoff alkylierten Safraninone, welche zu besonders klaren bordeauxroten Schwefelfarbstoffen führen. Dies war in keiner Weise vorherzusehen, man hätte ein trübes, rötliches Violettbraun, nicht aber ein klares Bordeaux erwarten sollen.

Es hat sich hierbei gezeigt, daß es erforderlich ist, um recht klare Produkte und solche mit möglichst wenig Blaustich zu erhalten, mit der Temperatur nicht zu hoch zu gehen; doch auch die bei höherer Temperatur und stärkerer Schwefelung erhaltenen Produkte sind brauchbar. Geht man ferner von solchen am Azinstickstoff alkylierten Safraninonen aus, welche aus chlorierten p-Aminophenolen entstehen, so können die durch Austausch von Chlor gegen SH erhältlichen sehr klaren, chlorfreien Schwefelfarbstoffe auch in der Weise erhalten werden, daß man zunächst die Chloratome gegen SH-Gruppen durch Erhitzen mit Schwefelalkalien austauscht und die so erhaltenen Merkaptane dann weiter schwefelt und dadurch in die eigentlichen Schwefelfarbstoffe überführt.

Beispiel 1.

10 Teile des Farbstoffes, erhalten aus p-Nitrosophenol und Monoäthyl-m-toluyldiamin ($\text{C}_6\text{H}_5:\text{NH}_2:\text{NHC}_2\text{H}_5 = 1:2:4$) werden mit 55 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel nach Verkochen eines Teiles des Wassers auf etwa 110 bis 135° so lange am Rückfußkühler erhitzt, bis keine Farbstoffzunahme mehr zu konstatieren ist.

Das in Alkalihydrat und auch in Schwefelalkalien ganz unlösliche Safraninon geht hierbei eigentümlicherweise rasch in Lösung.

Der gebildete Farbstoff kann aus der Lösung der Schmelze mit Säuren oder Luft

ausgefällt werden. Er löst sich leicht in Schwefelalkalien und färbt auf Baumwolle ein sehr schönes, klares Bordeaux.

Beispiel 2.

Setzt man an Stelle der in Beispiel 1 genannten Äthobase die entsprechende aus Monomethyl-m-toluyldiamin erhältliche Methobase, so wird ein Farbstoff von denselben Eigenschaften erhalten.

In derselben Weise reagiert z. B. die Benzylbase (aus Benzyl-m-toluyldiamin), ferner die vom p-Aminophenol durch Substitution sich ableitenden Derivate, wie z. B. die Farbbasen, welche aus o-Chlor-p-aminophenol, p-Amino-o-kresol, p-Aminosalizylsäure, p-Aminophenol-o-sulfosäure einerseits und monoalkylierten m-Toluyldiaminen andererseits erhältlich sind. Die Nuancen der so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich kaum voneinander.

Geht man mit der Temperatur höher, z. B. auf 140 bis 160°, so werden etwas blauere Produkte erhalten.

Die Farbstoffbildung kann auch in alkoholischer Lösung mit oder ohne Druck vorgenommen werden, wozu zweckmäßig Natriumpenta- oder tetrasulfid in wasserfreier oder wasserarmer Form benutzt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung klarer bordeauxroter Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die am Azinstickstoff alkylierten Safraninone mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt.

A. P. 829740 vom 15. Februar 1906, A. Schmidt (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). Fr. P. 372277 vom 15. Februar 1906. E. P. 2797 vom 5. Februar 1906.

No. 174331. (F. 19959.) KL. 22 d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung roter bis rotvioletter Schwefelfarbstoffe.

Vom 15. März 1905.

Ausgelegt den 15. Januar 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

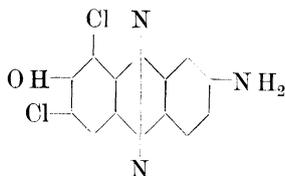
Es wurde gefunden, daß, wenn man bei der Schwefelung von Halogenderivaten von Oxyazinen mittelst Alkalipolysulfid Kupfer oder Kupferverbindungen zusetzt, man Farbstoffe erhält, welche mit wesentlich röterer Nuance als die ohne diesen Zusatz hergestellten Farb-

stoffe färben, und dabei oft auch eine noch größere Klarheit und Echtheit, besonders Lichtechtheit, als letztere aufweisen. Dieses Verhalten des Kupfers ist in jeder Hinsicht überraschend; so z. B. beeinflusst Kupfer in der Schwefelschmelze die Nuance der Farbstoffe

sonst bekanntlich von der blauen nach der grünen Seite, hier dagegen wird die Nuance — unter Zugrundelegung der Spektraluhr betrachtet — nach der umgekehrten Richtung, z. B. von violettstichig dunkelrot bezw. rot nach rot bezw. gelblich rot oder z. B. von blauviolett nach violettrot, gelenkt. Wie diese eigentümliche Wirkung zu erklären ist, konnte noch nicht ermittelt werden; es ist möglich, daß diese Erscheinung vielleicht mit der eigentümlichen Wirkung, welche das Kupfer z. B. bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Halogenverbindungen und Aminen ausübt, in Zusammenhang zu bringen ist. Diese eigentümliche Wirkung des Kupfers in der Schmelze ist auch deshalb gänzlich überraschend, weil das nachträgliche Kupfern der Färbungen, welche mittelst der in der gewöhnlichen Oxyazinpolysulfidschmelze hergestellten Farbstoffe erzeugt sind, eine ganz andere Wirkung ausübt, nämlich die Nuance der Färbungen nach der trüben und meistens sehr stark nach der blauen Seite lenkt; das Kupfern auf der Faser wirkt also ganz anders als das Kupfer in der Alkalipolysulfidschmelze. Die vorbeschriebene Wirkung des Kupfers ist ferner um so merkwürdiger, als die nachträgliche Behandlung auch der gekupferten Farbstoffe mit Kupfersalzen auf der Faser zu ganz anderen Resultaten führt.

Beispiel 1.

15 Teile salzsaures o-o-Dichloroxyazin werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem



Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel, etwa 7 Teilen Kupfervitriol, gelöst in 15 Teilen Wasser, in der Weise zur Reaktion gebracht, daß man unter Umrühren zunächst Wasser wegkocht, bis eine Temperatur von etwa 110° erreicht ist, und sodann am Rückflußkühler oder auch ohne diesen bei dieser Temperatur verschmilzt. Man kann auch z. B. obigen Ansatz, ohne das Wasser wegzukochen, direkt am Rückflußkühler kochen, nur erfordert die Reaktion dann längere Zeit. Nach beendigtem Austausch des Chlors bezw. nach beendigter Farbstoffbildung kann die Schmelze durch Verdunsten zur Trockne gebracht werden, oder aber der Farbstoff wird mit Luft oder Säure oder einem ähnlich wirkenden Mittel ausgefällt; hiermit kann eine gleichzeitige weitere Reinigung

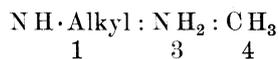
verknüpft werden, wenn man der mit Wasser verdünnten Schmelze Schwefelnatrium zusetzt, heiß von geringen Mengen etwas trüber färbenden Produktes abtrennt und das Filtrat hiervon mit Luft ausbläst. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färben in schwefelalkalischem Bade ein schönes kupferiges Dunkelrot von bemerkenswert rötlicher bezw. gelberer Nuance als die ohne Kupfer hergestellten Farbstoffe. Die Nuance ist noch etwas klarer; der so hergestellte Farbstoff zeigt auch sehr gute Echtheitseigenschaften, besonders gute Lichtechtheit. Der Schwefelfarbstoff löst sich in warmer Schwefelalkalilösung mit bläulichroter Farbe; durch Luft oder Säuren wird er wieder ausgefällt.

Wie bemerkt, kann an Stelle vorigen Verfahrens auch das Verkochen in wäßriger oder auch alkoholischer oder Glycerinlösung am Rückflußkühler treten oder auch ein Verschmelzen bei höherer Temperatur; hierbei werden je nach der Intensität der Schwefelung etwas verschiedene Nuancen, besonders vorzügliche Klarheit des Farbtons, erhalten. Auch kann man so verfahren, daß man zunächst mit Natriumsulfid oder mit Natriumsulphydrot (letzteres zweckmäßig unter Druck) das Chlor herausnimmt, sodann den Kupferzusatz und dann den Schwefelzusatz, oder auch den Kupferzusatz zum Schlusse macht.

Beispiel 2.

Ersetzt man in obigem Beispiel das genannte dichlorierte Oxyazin durch das entsprechende Methylderivat aus dem m-Toluyldiamin oder durch ein von o-Chlor-p-aminophenol, o-Chlor-p-aminophenol-o-sulfosäure, m-Chlor-p-aminophenol sich ableitendes Mono- oder -m-Chlorderivat, so erhält man ganz ähnliche Resultate; die Nuancen weichen nicht stark voneinander ab.

Stärker weichen die Nuancen ab, wenn am Azinstickstoff arylierte oder alkylierte Derivate verwendet werden, wie z. B. das Dichlor-safranin (aus o-o-Dichlor-p-aminophenol + Phenyl-m-aminophenol) oder das chlorierte oder bromierte Phenosafraninon, welche zu violett-roten Farbstoffen führen, oder z. B. die am Azinstickstoff äthylierten, methylierten usw. Derivate, welche aus o-Chlor- oder o-o-Dichlor-p-aminophenol + Alkyl-m-toluyldiamin



durch Oxydation zum Indophenol und Azin erhalten werden können; in letzteren Fällen entstehen ganz außerordentlich klare, sehr lichtechte bordeauxrote Farbstoffe.

Beispiel 3.

15 Teile Dichlorsafranin, erhalten aus *o-o*-Dichlor-*p*-aminophenol + Phenyl-*m*-aminophenol, werden mit etwa 83 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 37,5 Teilen Schwefel, etwa 10,5 Teilen Kupfervitriol gelöst, in 25 Teilen Wasser allmählich unter Umrühren auf 125° erhitzt, bei dieser Temperatur wird etwa 15 Stunden gehalten; sodann wird auf 140° erhitzt und unter Verwendung des Rückflußkühlers etwa 8 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze kann entweder direkt zum Färben verwendet werden, oder der Farbstoff wird in üblicher Weise mit Luft oder Säuren isoliert. Baumwolle wird im schwefelalkalischen Bade rotviolett gefärbt.

Beispiel 4.

Wird an Stelle des Dichlorsafranins z. B. das Dibrom-pheno-safraninon gesetzt, so wird ein noch wesentlich echterer, sehr schöner rotvioletter Farbstoff erhalten; man tut gut, die Schmelze in diesem Falle noch allmählicher zu erhitzen, als in dem Beispiel 3 beschrieben ist. Der so erhaltene Farbstoff zeichnet sich ebenfalls durch große Lichtechtheit aus.

Das als Ausgangsprodukt dienende Dibromsafraninon kann leicht in folgender Weise erhalten werden: 57,4 Teile Pheno-safraninon werden mit 500 Teilen sehr konzentrierter Salzsäure verrührt; die Farbe wird sodann unter Rühren allmählich mit 72 Teilen Brom versetzt; das zur Trockne gedampfte Produkt wird mit alkalischem Wasser verrührt, abgesaugt und als Paste zu obiger Schmelze verwendet. In derselben Weise lassen sich die gebromten oder gechlorten homologen Safraninone gewinnen, von denen sich zur Überführung in die den Gegenstand dieser Erfindung bildenden Schwefelfarben besonders diejenigen eignen, welche sich von den mittelst *p*-Toluidin, *o*-Toluidin, Xylidin usw. als Schlußmolekül hergestellten Safraninonen ableiten.

Beispiel 5.

Setzt man an Stelle der eigentlichen halogenisierten Safraninone die entsprechenden Halogenderivate der im Gegensatz zu den am Azinstickstoff nicht alkylierten einfachen hydroxylierten Azinen ähnlich den aromatischen Safraninonen offenbar chinoid konstituierten Safraninone der Fettreihe, so erhält man Farbstoffe von bisher unerreichter Röte und Klarheit. So liefert z. B. das aus *p*-Chlor-*p*-aminophenol + Äthyl-*m*-toluylendiamin erhaltene chlorierte Äthosafraninon ein sehr schönes

klares und lichtehtes Bordeauxrot; 10 Teile des vorgenannten Chloräthosafraninons werden mit 50 Teilen Schwefelnatrium, 25 Teilen Schwefel und der aus 7 Teilen Kupfervitriol und 7 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium hergestellten Kupfersulfidpaste unter Umrühren auf etwa 138° erhitzt, so daß das Wasser zum Teil abdestilliert; sodann wird am Rückflußkühler unter Umrühren weiter erhitzt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Die eingetrocknete Schmelze oder der isolierte Farbstoff färbt im schwefelalkalischen Bade auf Baumwolle ein sehr schönes klares Bordeauxrot; dasselbe ist im Gegensatz zu dem ohne Kupfer hergestellten Farbstoff sehr lichteht; ganz ähnliche Nuancen ergeben das entsprechende vom *o-o*-Dichlor-*p*-aminophenol, sowie die vom Methyl-*m*-toluylendiamin sich ableitenden Produkte. Werden in vorigen Beispielen an Stelle der eine freie NH₂-Gruppe enthaltenden halogenisierten Oxyazine solche halogenisierte Oxyazine gesetzt, welche auch an der NH₂-Gruppe alkyliert sind, so werden entsprechend blauere Farbstoffe erhalten.

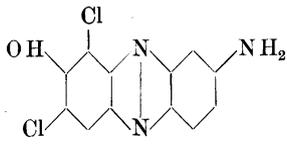
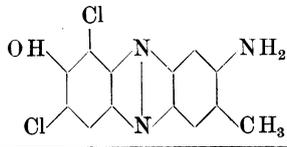
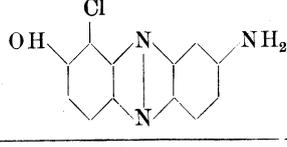
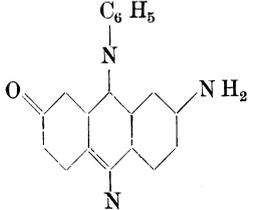
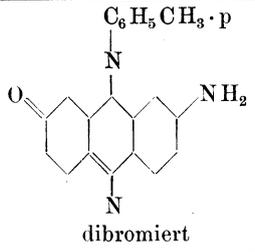
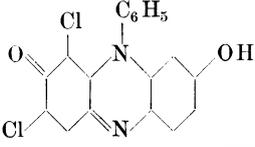
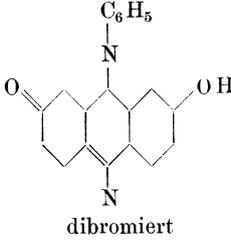
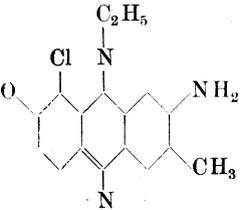
Beispiel 6.

Als Beispiel der Überführung der aus vorgenannten chlorierten Oxyazinen mittelst Schwefelalkali erhältlichen Merkaptane in Schwefelfarbstoffe sei folgendes beschrieben:

10 Teile des aus dem Indophenol: *o-o*-Dichlor-*p*-aminophenol + *m*-Toluylendiamin erhältlichen Dichloroxyazins werden als salzsaures Salz mit 40 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium einige Stunden unter Umrühren auf 110 bis 140° erhitzt, bis das Chlor herausgenommen ist. Sodann fügt man zu der das Oxyazinmerkaptan enthaltenden Schmelze nach dem Verdünnen mit Wasser weitere 20 Teile Schwefelnatrium sowie 28 Teile Schwefel und eine Kupfersulfidpaste hinzu, welche etwa 7 Teilen Kupfervitriol entspricht, und verschmilzt weiter wie in Beispiel 1 angegeben ist.

An Stelle des in den vorigen Beispielen angegebenen Kupfervitriols können auch andere Kupferverbindungen sowie auch die entsprechende Menge Kupfer genommen werden; schließlich kann die Kupferwirkung auch dadurch hervorgebracht werden, daß man Kupfergefäße benutzt, doch ist dies weniger vorteilhaft, da die Kupferaufnahme aus den Gefäßwandungen zu unregelmäßig ist.

Selbstverständlich kann man bei dieser Kupferschwefelung die üblichen Lösungsmittel, wie Glyzerin, anwenden, so z. B. besonders im Falle der chinoid-konstituierten alkalilösllichen Oxyderivate der Azine.

Farbstoff aus:	Färbt Baumwolle:	Na ₂ S:	NaOH:
	dunkelrot	dunkelrot	braunrot
	dunkelrot	gelbbraun	gelbbraun
	dunkelrot	braunrot	gelbbraun
 dibromiert	rotviolett	rotviolett	rötlichviolett
 dibromiert	stark rotviolett	kirschrot	rotviolett
	violettrot	rötlichviolett	rötlichviolett
 dibromiert	violettrot	rötlichviolett	rötlichviolett
	klar bordeauxrot	rot	rot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Halogenderivate, hydroxylierter Azine oder deren Alkyl- oder Arylderivate bzw. die daraus

durch Umsetzung mit einem Metallsulfid erhältlichen, noch zu niedrig geschwefelten Derivate mit Schwefel und Schwefelalkalien unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen erhitzt.

No. 181327. (F. 19071.) Kl. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung roter bis violetter Schwefelfarbstoffe.

Vom 20. Januar 1904.

Erlaschen April 1907.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 7. Januar 1907.

Erhitzt man im hydroxylierten Kern halogenisierte Derivate hydroxylierter Azine mit Schwefelalkalien, so werden merkaptanartige Körper erhalten.

Diese Produkte, welche als solche noch keinen Schwefelfarbstoffcharakter besitzen, werden, wenn sie mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung erhitzt werden, zu wahren Schwefelfarbstoffen von bordeauxroter bis violetter Nuance.

Dies war in keiner Weise vorauszusehen, denn bei dem gänzlichen Dunkel, welches seither über dem Gebiete der Schwefelfarben herrschte, war es durch nichts gewährleistet, daß diese chlorfreien schwefelhaltigen Körper, da sie ja selbst überraschenderweise nicht mehr färben, d. h. weder basische Farbstoffe noch Schwefelfarbstoffe sind, überhaupt noch zur Schwefelfarbstoffbildung befähigt sein würden; in der Tat gelingt es auch z. B. nicht, dieselben durch Verschmelzen mit Schwefel in Körper von Schwefelfarbstoffcharakter überzuführen, dagegen gelingt dies zufolge vorliegender Erfindung leicht durch Erhitzen mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung. Die so erhaltenen Farbstoffe sind ihrem Verhalten nach identisch mit denjenigen, welche durch direkte Verschmelzung der chlorierten Oxyazine mit Polysulfid entstehen.

Beispiel 1.

In die bei mehrstündigem Erhitzen auf 110 bis 140° erhaltene Schmelze aus 10 Teilen des salzsauren dichlorierten Oxyazins, welches durch Verkochen des Indophenols aus o-o-Dichlor-p-aminophenol und m-Toluyldiamin mit Weldonschlamm erhalten wird, und 40 Teilen Schwefelnatrium rührt man, nachdem die Bildung des schwefelhaltigen Zwischenproduktes beendet ist, allmählich etwa 20 Teile Schwefel und zweckmäßig noch etwa 10 Teile Schwefelnatrium bei etwa 110° ein und hält bei dieser Temperatur so lange, bis die Farbstoffbildung

beendet ist. Die Schwefelung kann auch bei noch niedriger oder höherer Temperatur durchgeführt werden.

Die Schmelze färbt direkt ein Bordeauxrot von guter Echtheit; die Färbungen werden durch Wasserstoffsperoxyd röter. Der Farbstoff kann in für Schwefelfarben üblicher Weise, z. B. durch Fällen mit Säuren, Ausrühren mit Luft allein oder mit Luft und Natronlauge oder Fällen mit Bikarbonat isoliert werden. Er stellt ein rotbraunes Pulver dar, das in verdünnten Säuren, sowie in Eisessig unlöslich ist; konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Die Lösung in Schwefelnatrium ist in der Kälte bräunlich violettrot, die Lösung in heißer Natronlauge ist rotbraun.

Beispiel 2.

Verwendet man statt des m-Toluyldiamins im Beispiel 1 die äquivalente Menge m-Phenylendiamin, so wird durch Verschmelzen von 10 Teilen des aus dem Indophenol erhaltenen schwefelhaltigen chlorfreien Zwischenproduktes mit 30 Teilen Schwefelnatrium und 15 Teilen Schwefel bei etwa 110° mit oder ohne Rückflußkühler ein Farbstoff erhalten, der isoliert ein schwärzliches Pulver darstellt, welches in verdünnten Säuren und Eisessig unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, in Schwefelnatrium mit violetter, in heißer Natronlauge mit brauner Farbe löslich ist. Auf Baumwolle werden im schwefelnatriumhaltigen Bade bordeauxrote Töne erzeugt, die etwas blauer sind als die mittelst der Farbstoffe nach Beispiel 1 erhaltenen.

Beispiel 3.

Der auf dieselbe Weise aus dem schwefelhaltigen Umwandlungsprodukt, welches dem Indophenol aus m-Chlor-p-aminophenol und m-Toluyldiamin entspricht, erhaltene Schwefelfarbstoff zeigt folgende Eigenschaften: Er ist

löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, in heißer Natronlauge mit rotbrauner, in warmer Schwefelnatriumlösung mit violetter Farbe. Auf Baumwolle erzeugt er in schwefelalkalischem Bade ein Bordeaux von etwas gelberer Nuance als der vorbeschriebene, aus dichloriertem, nicht kernmethyliertem Oxyazin.

Beispiel 4.

Ersetzt man das vorgenannte m-Chloroxyazin durch das entsprechende o-Chloroxyazin (aus dem Indophenol: o-Chlor-p-aminophenol + m-Toluyldiamin), so erhält man einen dem aus dem dichlorierten Produkt hergestellten, in seinen Eigenschaften überaus ähnlichen Farbstoff.

In diesen Beispielen lassen sich die am Azinstickstoff nicht alkylierten Ausgangsprodukte durch die entsprechenden alkylierten, sowie die entsprechenden arylierten Derivate: Halogensafraninone, Halogensafranole (z. B. durch direkte Halogenisierung oder durch Aufbau aus aryliertem m-Aminophenol gewonnen) ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von bordeauxroten bis violetten Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die aus im hydroxylierten Kern halogenisierten hydroxylierten Azinen mittelst Schwefelalkali entstehenden schwefelhaltigen Zwischenprodukte mit Schwefel in schwefelalkalischer Lösung behandelt.

No. 187868. (F. 21132.) Kl. 21 p. FARBERWERKE FORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Mercaptanderivaten hydroxylierter Phenazine.

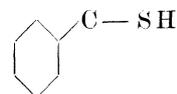
Vom 20. Januar 1904.

Ausgelegt den 2. April 1907. — Erteilt den 17. Juni 1907.

Als eine für die Schwefelfarbstoffe charakteristische Gruppe wird bekanntlich die SH-Gruppe angesehen; die Schwefelfarbstoffe wären nach dieser Anschauungsweise als Mercaptane aufzufassen. Mit dieser Auffassung wäre auch die Eigenschaft der Schwefelfarbstoffe, schon als Leukverbindungen eine außerordentliche Affinität zur Cellulose (Baumwollfaser) zu besitzen, sowie auch die außerordentliche Echtheit der Färbungen in Einklang zu bringen, so zwar, daß eine chemische ätherartige Verbindung zwischen Mercaptan (Leukoverbindung) und Cellulose zustande käme; es wäre eine gewisse Analogie mit der so leicht — bereits in der Kälte — erfolgenden Bildung der Viskose (d. h. Xanthogensäureester der Cellulose) aus Schwefelkohlenstoff, Natronlauge und Cellulose vorhanden, denn wenn der Komplex



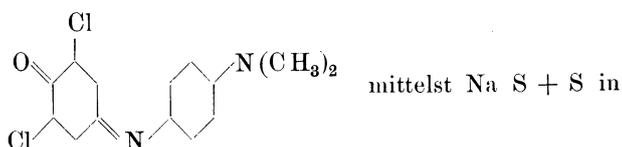
mit Cellulose in alkalischer Lösung leicht einen Ester bildet, erscheint die Bildung eines Celluloseäthers aus dem in bezug auf die charakteristische SH-Gruppe ähnlich konstituierten Komplex



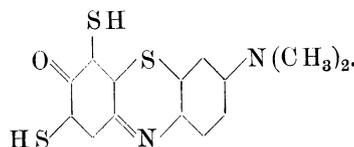
nicht unwahrscheinlich. In gewissem Sinne spräche hierfür auch folgende Beobachtung: Mischt man nämlich die schwefelalkalische Lösung eines Schwefelfarbstoffes mit einer schwefelalkalischen Lösung von Viskose (Xanthogensäureester der Cellulose), so wird der Schwefelfarbstoff, auch wenn die beiden Lösungen stark schwefelalkalisch gehalten wurden, also durchaus keine Veranlassung zum Ausfallen des leicht löslichen Schwefelfarbstoffes vorliegt, quantitativ ausgefällt, und zwar in Form einer festen Verbindung mit der Cellulose oder auch vielleicht deren Xanthogensäurederivat.

Die bisher für die Schwefelfarbstoffe in erster Linie als charakteristisch angesehenen SH-Gruppen wurden nun seither nur durch direkte Schwefelung, also mittelst eines tiefgreifenden, unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindenden Substitutionsvorganges gebildet, also durch einen Eingriff in das Farbstoffmolekül, der oft nicht ohne teilweisen oder gänzlichen Zerfall des Moleküls oder der primär gebildeten Farbstoffzwischenstufen stattfinden

wird. Im Gegensatz zu dieser Bildungsweise wurden in der französischen Patentschrift 328122 klar blaue Schwefelfarbstoffe beschrieben, die ihre Entstehung nicht nur einer unmittelbaren substituierenden Schwefelung durch Schwefel (und zwar dies nur so weit, als es den Ring-



schwefel des Methylenviolettcomplexes betrifft), sondern auch einem einfachen Austausch von Chlor gegen Sulfhydryl durch die Einwirkung des Schwefelnatriums unter Bildung von Kochsalz verdanken, z. B.:

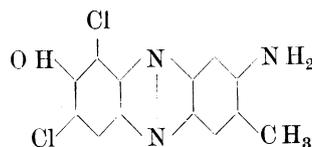


Die Schwefelfarbstoffbildung aus diesen chlorierten Indophenolen bzw. deren Leukoverbindungen ging mit außerordentlicher Leichtigkeit vor sich, und die so erhaltenen außergewöhnlich klar blauen Farbstoffe erwiesen sich im Einklang mit obiger Anschauung als chlorfrei, eine Merkaptanbildung aus diesen Chlorkörpern war also in derselben Weise erfolgt wie die typische Merkaptanbildung aus Äthylchlorid und Natriumsulfhydrat.

Als nun auf diesen, sowie folgenden Überlegungen fußend die Herstellung roter Schwefelfarbstoffe versucht wurde, ergab sich folgendes: Die Nuance des Ausgangsmaterials bei der Herstellung obiger klar blauer Schwefelfarbstoffe, nämlich des ebenfalls blauen Indophenols, erleidet durch den Austausch von Chlor gegen Sulfhydryl und sogar durch die infolge unmittelbarer Schwefelung bewerkstelligte Thiazinringbildung keine wesentliche Änderung; es war also die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, durch Behandlung solcher chlorierter roter bzw. violetter Farbstoffe, also von Farbstoffen, welche an Stelle des Thiazinrings den Azinring enthalten, mit Schwefelalkalien allein zu den entsprechenden Merkaptanen, also vielleicht zu roten bzw. violetten Schwefelfarbstoffen zu gelangen, falls auch hier die Halogengruppen gegen SH-Gruppen ausgetauscht würden. Diese Vermutung hat sich nur teilweise bestätigt:

Erhitzt man im hydroxylierten Kern halogenisierte, hydroxylierte Azinderivate mit Schwefelnatrium, so wird tatsächlich die Halogengruppe gegen die SH-Gruppe ausgetauscht, es entstehen halogenfreie Körper von hohem Schwefelgehalt mit merkaptanartigem Charakter; diese besitzen nun aber, wie gefunden wurde, nicht, wie eigentlich zu erwarten war, den Charakter von Schwefelfarbstoffen, vielmehr ist ihre Verwandtschaft zur Baumwollfaser eine gänzlich ungenügende. Dies trifft nicht nur für die aus den Monochlorderivaten erhältlichen einwertigen Merkaptane, sondern in gleicher Weise auch für die aus den Dichlorderivaten entstehenden zweiwertigen Merkaptane zu.

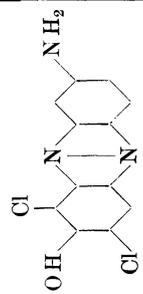
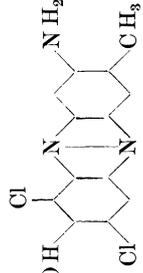
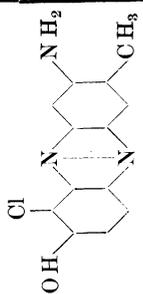
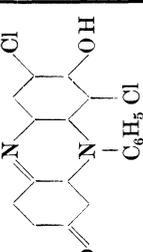
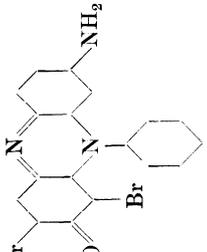
Das Vorhandensein von Merkaptankomplexen als solchen kann also noch nicht genügen, um einen Farbstoff zu einem wirklichen Schwefelfarbstoff zu machen. Es hat sich nun aber gezeigt, daß die so erhaltenen Merkaptane wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung der wirklichen Schwefelfarbstoffe sind, daß nämlich diese gleichsam als Vorstufe zu Schwefelfarbstoffen zu betrachtende Körperklasse in die eigentlichen Schwefelfarbstoffe übergeführt werden kann, wenn man diese Körper mit Schwefel, in schwefelalkalischer Lösung, behandelt. So liefert z. B. das dichlorierte hydroxylierte gelbrote Azin



beim Behandeln mit Schwefelalkalien einen chlorfreien Farbkörper mit hohem Schwefelgehalt. Dieser färbt aus schwefelnatriumhaltiger Lösung Baumwolle nur außerordentlich schwach an; er bildet aber ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung eines dunkelbordeauxroten Schwefelfarbstoffes, der beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht.

Die als Ausgangsprodukte für die Herstellung der im hydroxylierten Kern halogenisierten Oxyazine dienenden halogenisierten Indophenole sind ebenso wie diese Oxyazine selbst zum größten Teil unbekannt; man erhält die ersteren nach bekannten Methoden, z. B. leicht durch gemeinsame Oxydation von mono- oder dihalogenisiertem p-Aminophenol (o-Chlor- bzw. o-o-Dichlor-p-aminophenol) mit m-Diaminen; sie stellen als Basen bronzig schwarze Körper dar, welche sich in Alkalikarbonaten mit blauer, in Natronlauge und in verdünnten Säuren mit roter Farbe lösen. Die Oxyazine selbst erhält man ebenfalls nach bekannten Methoden durch Verkochung der betreffenden halogenisierten Indophenole mit Luft oder sonstigen Oxydationsmitteln.

Zusammenstellung der Eigenschaften der mittelst Schwefelnatrium erhaltenen und mit Essigsäure gefällten Umwandlungsprodukte.

Ausgangsprodukte					
Farbe des Umwandlungsproduktes	rotbraun	braunrot	rötlich	schwarz	dunkelrot
H ₂ O	unlöslich	unlöslich	wenig löslich	unlöslich	wenig löslich
Alkohol	mit hellroter Farbe wenig löslich	mit bläulichroter Farbe wenig löslich	mit gelblicherer Farbe wenig löslich	mit dunkelroter Farbe	rötlichviolett
Äther	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	rot
Benzol	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	rot
Salzsäure verdünnt	in der Wärme wenig mit roter Farbe löslich	in der Wärme wenig mit roter Farbe löslich	in der Wärme wenig mit roter Farbe löslich	unlöslich	mit rötlichbrauner Farbe löslich
Schwefelsäure konzentriert	rötlichviolett	violett	schmutzviolett	dunkelviolett	tiefrot
Essigsäure verdünnt	wenig löslich	wenig löslich	löslicher	unlöslich	rötlichviolett
Soda	rotbraun	tiefrotbraun	tiefrotbraun	rötlichviolett	rötlichviolett
Natronlauge	dunkelrot	dunkelrot	dunkelrot	rötlichviolett	rötlichviolett
Schwefelnatrium	gelblichbraun löslich	gelbbraun löslich	gelbbraun löslich	violett löslich	rötlichviolett

Beispiel 1.

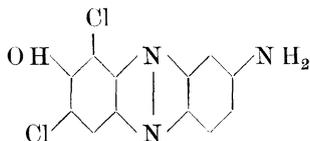
Das oben genannte dichlorierte Oxyazin läßt sich z. B. durch Verkochen des in Natronlauge und in verdünnten Säuren mit roter Farbe löslichen Indophenols aus o-o-Dichlor-p-aminophenol und m-Toluyldiamin mit Weldon-Schlamm herstellen; das salzsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, die freie Base löst sich in verdünntem Ammoniak schwer mit gelber Farbe, aus konzentriertem Ammoniak scheiden sich seidenglänzende Kriställchen ab, in Eisessig löst sich die Base mit schön violett-roter Farbe.

10 Teile des salzsauren Salzes werden mit 40 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium einige Stunden unter Umrühren auf 110 bis 140° erhitzt.

Zur Isolierung des so gebildeten chlorfreien schwefelhaltigen Zwischenprodukts verdünnt man mit Wasser und fällt mit Essigsäure aus. Der Körper zeigt folgende Eigenschaften: Er stellt ein braunrotes Pulver dar, welches in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol wenig löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichvioletter Farbe wenig löslich ist; in Schwefelnatriumlösung löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Auf Baumwolle zieht es im Schwefelnatriumbade nur sehr schwach, geht aber beim Behandeln mit Schwefel und Schwefelalkalien bezw. beim Zusatz von Schwefel zur obigen Schwefelnatriumschmelze in den eigentlichen Schwefelfarbstoff über.

Beispiel 2.

Ein sehr ähnliches Produkt wird aus dem nicht im Kern methylierten einfachsten Dichlorhydrooxyazin



erhalten. Letzteres wird aus m-m-Dichlor-p-oxy-p¹-o¹-dinitrodiphenylamin durch Reduktion und darauf folgende Oxydation der Diaminleukoverbindung hergestellt bezw. aus dem Indophenol: o-o-Dichlor-p-aminophenol + m-Phenylendiamin und Oxydation dieses Indophenols zum Oxyazin. Das dichlorierte salz-

saure Oxyazin stellt ein grünes Pulver dar, welches in Wasser sehr schwer und mit roter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, in Natronlauge dunkelgelbbraun löslich ist.

10 Teile des salzsauren Salzes dieses dichlorierten Oxyazins werden mit etwa 50 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium unter Umrühren auf etwa 110 bis 140° erhitzt; man verschmilzt am Rückflußrohr, bis kein unverändertes Dichloroxyazin mehr nachzuweisen ist. Der gebildete chlorfreie Schwefelkörper kann in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise isoliert werden und zeigt ganz analoge Eigenschaften.

Beispiel 3.

10 Teile salzsaures Mono-m-chlor-p-oxy-p¹-amino-m-methylazin, welches aus dem Indophenol: o-Chlor-p-aminophenol + m-Toluyldiamin und darauf folgende Oxydation hergestellt werden kann, und welches sich in Natronlauge mit gelbbraunlicher Farbe leicht löst (das rotbraune, salzsaure Salz ist in Wasser sehr schwer löslich), werden mit 50 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise bei etwa 140° verschmolzen. Der entstandene chlorfreie Körper kann mit Essigsäure aus der verdünnten Schmelze gefällt werden und zeigt dem im Beispiel 1 beschriebenen ganz analoge Eigenschaften.

In diesen Beispielen lassen sich die am Azinstickstoff nicht alkylierten Ausgangsprodukte durch die entsprechenden alkylierten, sowie durch die entsprechenden arylierten Derivate: Halogen-Safraninone, Halogen-Safranole (z. B. durch direkte Halogenisierung oder durch Aufbau aus aryliertem m-Aminophenol gewonnen) ersetzen.

In der vorstehenden Tabelle sind die Eigenschaften einiger Merkaptanderivate angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Merkaptanderivaten hydroxylierter Phenazine, darin bestehend, daß man im hydroxylierten Kern chlor- oder brom-substituierte Oxyazine oder deren am Azinstickstoff alkylierte oder arylierte Derivate mit Schwefelnatrium erhitzt.

No. 160790. (K. 27152.) KL. 22 d. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 152373 vom 12. Juni 1903.

Vom 12. April 1904.

Ausgelegt den 27. Dezember 1904. — Erteilt den 17. April 1905.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patent 152373 das dort zum Verschmelzen verwendete Trioxyphenylrosindulin durch dasjenige Produkt, welches man nach dem Verfahren des Patent 160789 — dritter Zusatz zum Patent 158077 — erhält, so gewinnt man einen Farbstoff, der die Baumwolle in viel reineren und röteren Tönen anfärbt als der nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltene. Das Verfahren bleibt im übrigen genau das gleiche wie das in dem Beispiel des Hauptpatentes beschriebene; auch zeigt der Farbstoff bis auf die Unterschiede in der Nuance die gleichen Reaktionen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens nach Patent 152373, darin bestehend, daß man das dort verwendete Trioxyphenylrosindulin durch dasjenige Produkt ersetzt, welches man nach dem Verfahren des Patent 160789, Zusatz zum Patent 158077, erhält.

A. P. 796443 vom 7. September 1904, Muchall (Kalle & Co.).

No. 160816. (K. 27184.) KL. 22 d. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Schwefelfarbstoffes.

*Zusatz zum Patente 152373 vom 12. Juni 1903.)**

Vom 15. April 1904.

Ausgelegt den 16. Januar 1905 — Erteilt den 7. April 1906.

Ersetzt man in dem Verfahren des Patent 152373 das dort verwendete Trioxyphenylrosindulin durch diejenigen Produkte, welche man durch Verschmelzen von Benzolazomonoaryl- α -naphthylamin mit p-Amidophenol gewinnt, so erhält man gleichfalls Schwefelfarbstoffe mit im allgemeinen gleichen Eigenschaften, doch färben sie die Baumwolle in wesentlich reineren und blauerer Tönen an, die auch anscheinend noch etwas besser einer Seifenwäsche widerstehen. Die Ausführung des Verfahrens bleibt

sonst genau die in der Patentschrift 152373 und deren Zusatz 160790 beschriebene.

Patent-Anspruch:

Der Ersatz des in dem Verfahren des Patent 152373 verwendeten Trioxyphenylrosindulins durch dasjenige Produkt, welches man nach dem Verfahren des Patent 160815, Zusatz zum Patent 158077, erhält.

No. 165007. (K. 27202.) KL. 22 d. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 152373 vom 12. Juni 1903.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Die vorliegende Ausführungsform des Verfahrens des Hauptpatentes bezieht sich auf die

Anwendung desjenigen Oxyphenylrosindulins zwecks Überführung in einen schwefelhaltigen

*) Früheres Zusatzpatent 160790.

Farbstoff, welches man unter Ersatz des p-Amidophenols durch das p-Amido-o-kresol nach dem Verfahren des Patentes 163239, Zusatz zum Patent 158077, erhält. Der so erhaltene Farbstoff färbt die Baumwolle in erheblich gelbstichigeren Nuancen als die Farbstoffe aus dem Amidophenolprodukte. Das Verfahren ist genau das in dem Hauptpatent beschriebene.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausführungsform des durch Patent 152373 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines roten Schwefelfarbstoffes, gekennzeichnet durch die Anwendung des Oxyphenylosindulins des Patentes 163239, Zusatz zum Patent 158077.

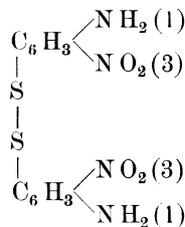
No. 161462. (G. 19139.) KL. 22 a. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Sulfiazofarbstoffen.

Vom 7. November 1903.

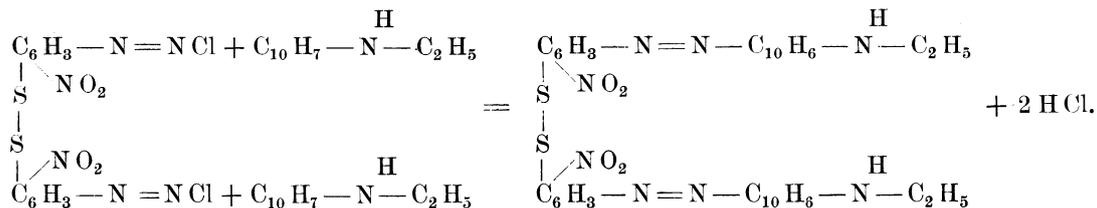
Ausgelegt den 27. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Es wurde gefunden, daß das durch Kondensation von 1:3:4-Dinitrochlorbenzol und Rhodankalium und nachfolgende Reduktion erhältliche Diamidodinitrodiphenyldisulfid von der Formel

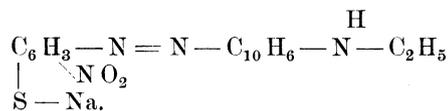


mit salpetriger Säure tetrazotiert einen Körper liefert, welcher mit den verschiedenartigsten

Azofarbstoffkomponenten sich zu neuen Sulfiazofarbstoffen zu vereinigen vermag. Alle diese Azofarbstoffe sind dadurch charakterisiert, daß die Schwefelatome durch alkalische Reduktionsmittel in die salzbildende Sulfhydratgruppe übergeführt werden können, so daß auch diejenigen Glieder dieser Farbstoffgruppe, welche weder eine Sulfogruppe noch eine Carboxylgruppe besitzen und daher in Alkalien ganz unlöslich sind, auf Zusatz eines Reduktionsmittels, wie z. B. Schwefelalkali, in Lösung gehen und auf ungebeizte Baumwolle aus salzhaltigem Bade nach Art der Schwefelfarbstoffe aufziehen. Der Vorgang bei der Farbstoffbildung, z. B. des Farbstoffes aus Monoäthyl-β-naphthylamin und tetrazotiertem Diamidodinitrodiphenyldisulfid, läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



Beim Behandeln dieses Farbstoffes mittelst Schwefelalkalien zerfällt derselbe in ein lösliches Alkalisalz von voraussichtlich folgender Formel:



Diese Farbstoffe unterscheiden sich demnach in charakteristischer Weise von den aus den Patentschriften 54921, 58641 und 57557 bekannten Azofarbstoffen, welche sich von

sogenannten Amidomerkaptanen (A. W. Hofmann, Ber. d. chem. Ges. XIII, S. 1223) ableiten; die letzteren stellen Phenylthiazolderivate dar, welche nur bei Anwesenheit salzbildender Sulfo- oder Karbonsäuregruppen lösliche Farbstoffe zu liefern vermögen.

Durch die Oxydationswirkung der Luft, von lufthaltigem Wasserdampf oder durch Behandlung mit Oxydationsmitteln oder Metallsalzen gehen dann diese Farbstoffe wieder in die unlösliche Disulfidform oder in Metallmercaptide über, so daß hierdurch zum Teil sehr waschechte Färbungen erhalten werden.

Diese Farbstoffe können auch nach Art des Paranitranilinrot auf der Faser selbst erzeugt oder auf die verschiedenartigsten Pigmente niedergeschlagen und als Lacke verwendet werden.

Die wasser- und alkalilöslichen Farbstoffe dieser Gruppe färben Wolle und Seide aus saurem Bade an.

Da die Tetrazoverbindung des Diamidodinitrodiphenylsulfids mit den Azofarbstoffkomponenten — aromatischen Aminen Phenolen, den verschiedenartigsten Chrysoidinen, Bismarckbraun, Monoazofarbstoffen und primären Diazofarbstoffen des m-Amidophenols und Resorzins, Pyrazolonderivaten, Methylketolderivaten, Oxal-essigester — analoge Farbstoffreaktionen zu liefern imstande ist, wie die bisher gebräuchlichen Diazoderivate der Benzol- und Naphthalinreihe, so ist ersichtlich, daß die neue Gruppe der Sulfinazofarbstoffe gerade diejenigen Farbstoffnuancen zu liefern vermag, welche nach dem bisher bekannten Weg zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen entweder gar nicht oder nur unvollkommen hergestellt werden konnten, d. h. die Nuancen von gelb über orange und rot nach violett.

Zur Erläuterung vorliegender Erfindung dienen die nachstehenden Beispiele:

Beispiel 1.

17 Teile des durch partielle Reduktion von Dinitrorhodanphenyl (dargestellt durch Kondensation von 1 · 3 · 4-Dinitrochlorbenzol mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung) erhaltenen Diamidodinitrodiphenylsulfids werden mit Wasser und 30 Teilen konzentrierter Salzsäure fein vermahlen und hierauf unter gutem Rühren allmählich mit einer Lösung von 7 Teilen Natriumnitrit versetzt. Die tetrazotierte Base geht allmählich in Lösung. Nachdem die salpetrige Säure verschwunden ist, trägt man die klare, eventuell filtrierte, gelblich gefärbte Lösung der tetrazotierten Base in eine abgekühlte Lösung von 14¹/₂ Teilen β -Naphthylamin und 13 Teilen Salzsäure ein. Zur allfälligen Vervollständigung der Kombination wird eine Natriumacetatlösung zugefügt, aufgewärmt und der ausgeschiedene unlösliche Farbstoff abfiltriert. Derselbe bildet ein dunkelrotes, in Wasser und Alkalien unlösliches Pulver, löst sich dagegen in verdünnten Schwefelalkalien mit orangeroter Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren als roter Niederschlag wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe und scheidet sich beim Eintragen in Wasser wieder in Form von roten Flocken ab. Er färbt ungebeizte

Baumwolle aus schwefelalkalihaltigem Salzbad rot an.

Beispiel 2.

Wird in vorstehendem Beispiel das β -Naphthylamin durch ein Monoalkyl- β -naphthylamin, z. B. Monoäthyl- β -naphthylamin, ersetzt, so wird ein blaustichig roter Sulfinazofarbstoff erhalten. Derselbe stellt in getrocknetem und gemahlenem Zustand ein blaurotes Pulver dar, das weder in Wasser, noch in Alkalien sich auflöst, in heißem Alkohol wenig, ziemlich leicht dagegen in heißem Benzol mit violett-roter Farbe löslich ist. Die Lösung des Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün; beim Eintragen derselben in Wasser fällt der Farbstoff in karminroten Flocken aus. In heißen, verdünnten Lösungen von Schwefelalkalien löst sich derselbe mit blauroter Farbe und färbt aus salzhaltiger Flotte die ungebeizte Baumwolle blaustichig rot. Die Färbungen an der Luft oder in lufthaltigem Wasserdampf verhängt oder mit verschiedenen Agentien, wie Chromkali, Kupfer- oder Zinkvitriol, Formaldehyd, Wasserstoffsperoxyd, Salpetersäure usw. nachbehandelt, zeigen eine hervorragende Waschechtheit.

Beispiel 3.

Die nach Beispiel 1 erhaltene Lösung der tetrazotierten Base wird unter gutem Umrühren mit einer Lösung von 13 Teilen Phenylmethylketol in konzentrierter Salzsäure versetzt.

Der erhaltene unlösliche Farbstoffniederschlag löst sich in Schwefelalkalien und färbt ungebeizte Baumwolle gelb.

Nitro- β -naphthylamin 2 · 5 oder 2 · 8

(N H₂ : N O₂ = 2 : 5 oder 2 : 8)

liefert in Kombination mit der obigen Lösung der tetrazotierten Base einen roten, und Nitro-m-phenylendiamin einen Orangefarbstoff. Ähnliche von orange bis braun färbende Farbstoffe entstehen, wenn man die tetrazotierte Base auf m-Amidophenol, Resorzin, m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin einwirken läßt. Dergleichen entstehen braune Farbstoffe durch Kombination der tetrazotierten Base mit einem Chrysoidin aus den Diazoderivaten des Anilins und Naphthylamins und Phenylendiamin, Toluyldiamin oder m-Amidophenol.

In nachfolgender tabellarischer Übersicht ist eine größere Anzahl der neuen Farbstoffe zusammengestellt:

1 Mol. tetrazotiertes Dinitrodiamidodiphenyldisulfid kombiniert mit		färbt ungebeizte Baumwolle
1.	β -Naphthylamin (2 Mol.)	orangerot
2.	Monoäthyl- β -naphthylamin (2 Mol.)	blaurot
3.	β -Naphthol (2 Mol.)	bläulichrot
4.	m-Toluylendiamin (2 Mol.)	braunorange
5.	α -Naphthylamin (2 Mol.)	bräunlichrot
6.	m-Amidodimethylanilin (2 Mol.)	orangebraun
7.	m-Phenylendiamin (2 Mol.)	orange
8.	Phenyl- β -naphthylamin (2 Mol.)	blaurot
9.	Tolyl- β -naphthylamin (2 Mol.)	violettrot
10.	Phenyl- α -naphthylamin (2 Mol.)	braunrot
11.	Diphenylamin (2 Mol.)	orange
12.	Benzyl- β -naphthylamin (2 Mol.)	lachsrot
13.	m-Oxyphenylparatolyamin (2 Mol.)	braunorange
14.	Äthoxydiphenylamin (2 Mol.)	orange
15.	m-Oxydinitrodiphenylamin (2 Mol.)	braun
16.	Resorzin (2 Mol.)	braun
17.	Resorzin (1 Mol.)	rotbraun
18.	Chrysoin (2 Mol.)	braun
19.	Chrysoin (1 Mol.)	braun
20.	Diazobenzol-m-amidophenol (2 Mol.)	gelbbraun
21.	Bismarckbraun J (2 Mol.)	rotbraun
22.	m-Phenylendiamin (1 Mol.)	orangebraun
23.	Phenylpyrazolon (2 Mol.)	gelb
24.	Methylketol (2 Mol.)	schwefelgelb
25.	Nitro-m-phenylendiamin (2 Mol.)	orangegelb
26.	Chrysoidin (2 Mol.)	braunorange
27.	Dinitrophenyl-m-phenylendiamin (2 Mol.)	orangebraun
28.	2·7-Dioxynaphthalin (2 Mol.)	bordeaux
29.	Diäthyl-m-amidophenol (2 Mol.)	lachsrot
30.	Salzsaures 1·5-Amidonaphthol (2 Mol.)	violettbraun
31.	2·5-Amidonaphtholsulfat (2 Mol.)	rotbraun
		färbt Wolle
32.	2·7-Naphthylaminsulfosäure (2 Mol.)	rotorange
33.	Naphthionat (2 Mol.)	rot
34.	m-Toluylendiaminsulfosäure (2 Mol.)	gelbbraun
35.	2·5·7-Amidonaphtholsulfosäure (2 Mol.)	braunrot
36.	γ -Säure (2 Mol.)	violettrot
37.	N. W.-Säure (2 Mol.)	rot
38.	H-Säure (2 Mol.)	violettrot
39.	Chromotropsäure (2 Mol.)	violettrot
40.	Phenyl-1·8-Säure (2 Mol.)	violettrot.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfinazofarbstoffen, darin bestehend, daß tetrazotiertes Diamidodinitrodiphenyldisulfid mit Azofarbstoffkomponenten gekuppelt wird.

Fr. P. 337329 und Zusatz vom 19. Januar 1904.
E. P. 7363 vom 28. März 1904.

No. 159725. (A. 10775.) KL. 22 d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

Vom 5. März 1904.

Erlöschen Juli 1906.

Ausgelegt den 15. Dezember 1904. — Erteilt den 6. März 1905.

Es hat sich gezeigt, daß ein durch hervorragende Waschechtheit ausgezeichnete gelber Schwefelfarbstoff entsteht, wenn 2·4-Diamidophenylrhodanid (erhalten durch Reduktion des

bei der Wechselwirkung von Dinitrochlorbenzol $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ und Rhodankalium entstehenden Dinitrophenylrhodanids; vergl. Beilstein, Bd. II, S. 795) mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Beispiel:

In 150 kg geschmolzenen Schwefel werden bei etwa 140° 50 kg 2·4-Diamidophenylrhodanid eingetragen. Unter Umrühren erhitzt man alsdann auf 200 bis 240° und erhält das Gemenge etwa 8 bis 10 Stunden bei dieser Temperatur.

Der Farbstoff stellt ein gelbbraunes Pulver dar, welches in schwefelnatriumhaltigem Wasser sich mit gelber Farbe löst; der Zusatz von Mineralsäure zu dieser Lösung bewirkt eine orangefarbene Fällung. Durch Kochsalz wird der Farbstoff aus seiner vorgenannten Lösung

in hellgelben Flocken ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure ist er selbst bei gelindem Erwärmen so gut wie unlöslich. Die auf Baumwolle erzielten Färbungen des Produktes zeichnen sich durch große Intensität und ihren gelben Ton aus. In letzterer Hinsicht unterscheiden sie sich wesentlich von den Farbstoffen der amerikanischen Patente 712747 und 714542, welche eine gedecktere und mehr orangefarbene Nuance besitzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man 2·4-Diamidophenylrhodanid mit Schwefel verschmilzt.

E. P. 26477 vom 5. Dezember 1904. Fr. P. 348900 vom 6. Dezember 1904.

No. 159097. (A. 10769.) Kl. 22 d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.

Vom 30. Februar 1904.

Ausgelegt den 17. Dezember 1904. — Erteilt den 6. Februar 1905.

In der Patentschrift 139430 wird beschrieben, daß durch Schmelzen von m-Toluyldiamin mit Schwefel bei 200 bis 220° ein Produkt entsteht, das in wäßrigen Schwefelnatriumlösungen unlöslich ist und erst durch eine abermalige Schmelzoperation mit Schwefelnatrium einen wasserlöslichen gelben Farbstoff liefert. Andererseits ist aus der Patentschrift 145762 bekannt, daß Diformyl-p-phenylendiamin durch Schmelzen mit Natriumpolysulfid einen sehr schwachen gelblich-oliv färbenden Farbstoff liefert, mit Schwefel allein geschmolzen reagiert es — wie Versuche gezeigt haben — überhaupt kaum.

Es wurde nun gefunden, daß beim Verschmelzen eines Gemenges von Diformyl-p-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel allein Produkte entstehen, welche sich in verdünnter Schwefelnatriumlösung ohne weiteres leicht auflösen und Baumwolle in kräftigen gelben bis orangegelben Tönen anfärben. Dieses eigenartige Resultat gegenüber den beim Verschmelzen jeder der beiden Substanzen allein sich ergebenden, war nicht vorauszusehen und spricht dafür, daß eine gemeinsame Reaktion des Schwefels mit den beiden Substanzen stattfindet. Auch die Angaben in der Patentschrift 146917, daß ein Gemenge von m-Toluyldiamin und Diformyl-m-Toluyldiamin beim Schmelzen mit Schwefel

einen gelben Farbstoff liefert, waren nicht geeignet, die Ausführbarkeit und das Ergebnis des vorliegenden Verfahrens vorhersehen zu lassen, denn die Literatur zeigt, daß Metadiazin und Paradiazin bzw. deren Derivate sich in der Schwefelschmelze durchaus nicht gleich verhalten und nicht zu ähnlichen Produkten führen. So liefert p-Phenylendiamin selbst mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmolzen, einen grünschwarzen Farbstoff in der Art des Vidalschwarz (vergl. Patentschrift 85330), m-Toluyldiamin ergibt unter den gleichen Umständen einen direkt braunfärbenden Schwefelfarbstoff (vergl. französische Patentschrift 239714), Paraphenylendiamin gibt mit Schwefel allein verschmolzen einen schwärzlich grünen Farbstoff von gleichen Eigenschaften wie Vidalschwarz (vergl. Patentschrift 85330), während m-Toluyldiamin sich mit Schwefel zu Produkten umsetzt, welche an und für sich noch nicht löslich sind, sondern erst durch darauffolgende Behandlung mit starken Alkalien eventuell unter Druck in lösliche gelb- und orangefärbende Schwefelfarbstoffe übergeführt werden können (vergl. die amerikanischen Patentschriften 712747 und 714542).

Der gleiche Unterschied zeigte sich auch bei den Derivaten dieser beiden Basen. Diformyl-m-toluyldiamin liefert mit Alkalipolysulfiden verschmolzen einen gelbbraunen Farb-

stoff. Diformyl-p-phenylendiamin jedoch ein wenig wertvolles, ziemlich farbschwaches oliv färbendes Produkt (Patentschrift 138839). Diformyl-m-toluyldiamin liefert mit Schwefel allein verschmolzen einen reingelben bzw. goldgelben Farbstoff (Patentschrift 145762), während Diformyl-p-phenylendiamin unter den gleichen Umständen, wie bereits oben erwähnt, überhaupt kaum reagiert.

Es ist schließlich noch in Betracht zu ziehen, daß in den Patentschriften 138839 und 126964 auch speziell darauf hingewiesen ist, daß m-Phenylendiamin ebensowenig wie seine Phthalsäure- und Formyl-derivate zur Farbstoffbildung geeignet sind, und daß die Methylgruppe des Toluyldiamins bei der Farbstoffbildung eine wesentliche Rolle spielen muß; auch hieraus ergibt sich, daß das mit einem Phenylendiaminderivat im vorliegenden Falle erzielte Resultat ein nicht vorauszusehendes war.

Die beiden zur Verwendung gelangenden Substanzen reagieren in der Schwefelschmelze sowohl im Verhältnis von 1 Mol. Diformyl-p-phenylendiamin auf 1 oder 2 Mol. m-Toluyldiamin als auch im Verhältnis von 2 Mol. Diformylphenylendiamin mit 1 Mol. m-Toluyldiamin.

Beispiel 1.

30 Teile Schwefel, 10 Teile m-Toluyldiamin und 14 Teile Diformyl-p-phenylendiamin werden allmählich auf 200 bis 210° erhitzt, und bei dieser Temperatur so lange geschmolzen, bis die lebhafteste Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Die Farbstoffschmelze wird nach dem Erkalten gut gemahlen und kann direkt in dieser Form zum Färben benutzt werden. Sie löst sich in einer wäßrigen Schwefelnatriumlösung mit gelbbraunlicher Farbe auf. Zusatz von Natronlauge bewirkt keine merkliche Veränderung der Färbung dieser Lösung; Kochsalz erzeugt in der schwefelalkalischen Farbstofflösung einen orangebraunen, verdünnte Mineralsäure oder Essigsäure einen braungelben Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff in der Kälte

so gut wie unlöslich, beim Erwärmen nur wenig löslich mit bräunlicher Farbe. Rauchende Schwefelsäure (23%) löst den Farbstoff mit gelbbrauner Farbe auf; beim Eingießen dieser Lösung in Eiswasser entsteht eine braune Fällung. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in salz- und schwefelalkalihaltigem Bade in lebhaften gelben Tönen.

Beispiel 2.

25 Teile Schwefel, 7,5 Teile m-Toluyldiamin und 5,2 Teile Diformyl-p-phenylendiamin werden zusammen geschmolzen und die Temperatur der Schmelze allmählich auf 210 bis 220° gesteigert. Man hält diese Temperatur inne, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, und pulvert nach dem Erkalten den Farbstoff gut. Derselbe gleicht in seinen sämtlichen Eigenschaften dem im Beispiel 1 beschriebenen Farbstoff mit dem Unterschiede, daß die Lösung in Schwefelalkalien und in rauchender Schwefelsäure einen rötlicheren Stich aufweist. Er färbt Baumwolle in etwas gedeckteren rötlichen Tönen als der nach Beispiel 1 erhaltene Farbstoff.

In diesen Beispielen können die Mengenverhältnisse und die Temperatur variiert werden. Im allgemeinen entstehen bei höheren Temperaturen mehr orangefarbene Produkte, als wenn man die Schmelze bei niedrigerer Temperatur ausführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformyl-p-phenylendiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel verschmilzt.

Fr. P. 341798 vom 31. März 1904. E. P. 7725 vom 31. März 1904. A. P. 782905 vom 30. November 1904, Gley (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation).

No. 170476. (A. 11860.) Kl. 22d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe.

Vom 15. März 1905.

Ausgelegt den 21. Dezember 1905. — Erteilt den 19. März 1906.

Es wurde gefunden, daß gelbe bis orangefarbene Schwefelfarbstoffe, welche sich durch klare Nuance und gute Waschbarkeit auszeichnen, entstehen, wenn ein Gemenge von

Diformylbenzidin und m-Toluyldiamin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird. Die Nuance der Farbstoffe wird um so mehr orangefarben, je höher die angewendete Temperatur und je länger die Schmelzdauer ist; auch wird unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen die Nuance der erhaltenen Farbstoffe mehr orangefarben, wenn die beiden Basen in solchen Verhältnissen angewendet werden, daß die Menge des benutzten Toluyldiamins sich derjenigen von 2 Mol. auf 1 Mol. Diformylbenzidin nähert.

Beispiel 1.

40 Teile Schwefel, 6 Teile Diformylbenzidin und 6 Teile m-Toluyldiamin werden zusammengeschmolzen und die Temperatur der Schmelze bis auf 220 bis 230° gesteigert; man hält bei dieser Temperatur etwa 2 Stunden. Die gut gemahlene Schmelze ist direkt in Schwefelnatrium löslich und kann in dieser Form als Farbstoff verwendet werden. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle orangegelbe Färbungen von bemerkenswerter Waschechtheit.

Beispiel 2.

30 Teile Schwefel, 10 Teile Diformylbenzidin, 5 Teile m-Toluyldiamin werden bei

220 bis 230° zusammen 1 Stunde geschmolzen. Der so erhaltene Farbstoff gleicht in allen seinen Eigenschaften dem in Beispiel 1 beschriebenen; seine Nuance ist etwas gelber.

Die nach den vorstehenden Beispielen erhaltenen beiden Produkte zeigen im wesentlichen die gleichen Eigenschaften. Sie sind unlöslich in Wasser und in Alkohol; in Natronlauge lösen sie sich mit gelber Farbe. Eine verdünnte Lösung in Schwefelnatrium ist gelbrot bzw. orangefarben, die konzentrierte Lösung mehr bräunlichrot. In konzentrierter Schwefelsäure sind die Produkte auch beim Erhitzen nur in Spuren löslich, und zwar mit gelblicher Farbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformylbenzidin und m-Toluyldiamin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 358007 vom 25. September 1905.

No. 167820. (A. 11160.) KL. 22 d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe.

Vom 19. Juli 1904.

Ausgelegt den 15. Mai 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Aus der Patentschrift 146917 ist bekannt, daß bei der gemeinsamen Verschmelzung von Diformyl-m-toluyldiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel ein gelber Farbstoff entsteht. Es hat sich nun gezeigt, daß man wertvolle gelbe bis orangegelbe Farbstoffe erhält, wenn man Diformyl-m-toluyldiamin und p-Phenylendiamin mit Schwefel verschmilzt. Dieses Ergebnis ließ sich nicht voraussehen. Denn erstens liefert p-Phenylendiamin für sich allein beim Verschmelzen mit Schwefel einen grünscharzen Farbstoff in der Art des Vidal-schwarz (Patentschrift 85330), so daß man hätte erwarten können, daß bei Verschmelzung eines Gemisches von Diformyl-m-toluyldiamin mit p-Phenylendiamin das letztere für sich allein mit Schwefel reagiert und dementsprechend ein minderwertiges, jedenfalls nicht reingelb färbendes Farbstoffgemisch ent-

stehen würde. Sodann enthält das p-Phenylendiamin nicht wie das m-Toluyldiamin eine Methylgruppe, deren Anwesenheit bei der Bildung von Schwefelfarbstoffen nach den Angaben der Patentschriften 138839 und 126964 eine wesentliche Rolle spielt. Auch mit Rücksicht hierauf war das Resultat des vorliegenden Verfahrens ein überraschendes, und es beweist, daß die beiden angewendeten Diamine mit Schwefel gemeinsam reagieren, sei es, daß sie während der Schwefelung oder eventuell vorher sich zu einem Kondensationsprodukt zusammelagern.

Bei der Ausführung des Verfahrens können, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, p-Phenylendiamin und Diformyl-m-toluyldiamin in verschiedenen molekularen Verhältnissen zur Verwendung gelangen.

Beispiel 1.

40 Teile Schwefel, 6,4 Teile p-Phenylendiamin (1 Mol.) und 9 Teile Diformyl-m-toluyldiamin (1 Mol.) werden zusammengeschmolzen und die Temperatur allmählich auf 250° gesteigert; man erhitzt bei dieser Temperatur so lange, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig aufgehört hat. Das erhaltene Rohprodukt löst sich leicht in verdünnter Schwefelnatriumlösung und färbt Baumwolle orangegelb.

Beispiel 2.

30 Teile Schwefel, 2,7 Teile p-Phenylendiamin (1 Mol.) und 8,9 Teile Diformyl-m-toluyldiamin (2 Mol.) werden bei 220 bis 230° verschmolzen. Der erhaltene Farbstoff

färbt Baumwolle in kräftigen, sehr lebhaften gelben Tönen an.

Beispiel 3.

50 Teile Schwefel, 10,8 Teile p-Phenylendiamin (2 Mol.) und 8,9 Teile Diformyl-m-toluyldiamin (1 Mol.) werden bei 220 bis 230° verschmolzen. Der Farbstoff färbt Baumwolle in etwas grünstichigeren Tönen als die beiden vorher beschriebenen Farbstoffe.

In den Beispielen lassen sich sowohl die Mengenverhältnisse als auch die Temperatur variieren. Bei höheren Temperaturen entstehen etwas röttere, bei niedrigeren Temperaturen etwas gelbere Farbstoffe.

Die Eigenschaften der Farbstoffe finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Farbstoff nach:		
	Beispiel I	Beispiel II	Beispiel III
Farbe des Pulvers	braunrot	braunrot	gelbbraun
in Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich
in Na ₂ S-Lösung	gelb	gelb	gelb
in konz. H ₂ SO ₄	in Spuren löslich, gelb	unlöslich	etwas löslich, gelb
in Alkohol	unlöslich	unlöslich	in Spuren löslich, gelb
in Natronlauge	löslich mit gelber Farbe	löslich mit gelber Farbe	löslich mit gelber Farbe
auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung	in gelbbraunen Flocken gefällt	in bräunlich-gelben Flocken gefällt	in bräunlich-gelben Flocken gefällt
färbt Baumwolle	orangegelb	gelb	gelb.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformyl-m-toluyldiamin und p-Phenylendiamin mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmilzt.

Fr. P. 360780 vom 10. März 1905. A. P. 813643 vom 1. Juli 1905, R. Gley (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation). E. P. 27091 vom 12. Dezember 1904.

No. 166865. (A. 11587.) Kl. 22 d.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

Vom 13. Dezember 1904.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Es wurde gefunden, daß ein wertvoller gelber Schwefelfarbstoff entsteht, wenn man ein Gemenge von Acet-p-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt. Da Acet-p-toluidin beim Erhitzen mit Schwefel allein keinen Farbstoff liefert, so wirkt das Benzidin nicht lediglich als Verdünnungsmittel, sondern nimmt bei dem vorliegenden Verfahren an der Reaktion teil.

Beispiel:

Eine Mischung von 15 Teilen Acet-p-toluidin, 18,4 Teilen Benzidin und 90 Teilen Schwefel wird im Ölbad langsam auf 220 bis 240° erhitzt und diese Temperatur noch etwa 5 Stunden eingehalten. Nach dem Erkalten wird die gepulverte Schmelze in einer konzentrierten Lösung aus 240 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und 90 Teilen Wasser in der Siedehitze gelöst, die Farblösung durch Filtrieren von geringen Mengen Unlöslichem getrennt und aus der Lösung der Farbstoff durch Aussalzen oder durch Einblasen von Luft abgeschieden.

Das so erhaltene Produkt bildet nach dem Trocknen und Pulverisieren ein gelbes Pulver, welches in Schwefelnatrium, namentlich beim

Erwärmen, leicht löslich ist. Diese Lösung ist gelb bis orangefarben und scheidet beim Zusatz von Salzsäure orangefarbene Flocken aus. In verdünnter Natronlauge ist der Farbstoff auch beim Erhitzen schwer löslich mit gelber Farbe; in konzentrierter Schwefelsäure und in Alkohol ist er unlöslich.

Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe, waschechte Färbungen, deren Nuance durch eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln eine mehr reingelbe wird.

Die Mengenverhältnisse der Ingredienzien können innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Acet-p-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Fr. P. 354307 vom 15. Mai 1905. E. P. 10101 vom 13. Mai 1905.

No. 166981. (A. 11869.) Kl. 22 d.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 166865 vom 13. Dezember 1904.

Vom 17. März 1905.

Ausgelegt den 24. August 1905. — Erteilt den 20. November 1905.

In der Patentschrift 166865 ist die Herstellung eines gelben Farbstoffes beschrieben, welcher durch Erhitzen einer Mischung von Acet-p-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhalten wird. Es wurde nun gefunden, daß sich in diesem Verfahren das Acet-p-toluidin durch Acet-o-toluidin ersetzen läßt. Das Verfahren ist das gleiche wie das in dem Beispiel des Hauptpatentes beschriebene,

und der erhaltene Farbstoff gleicht in allen wesentlichen Eigenschaften demjenigen des Hauptpatentes.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patentes 166865, darin bestehend, daß man das bei diesem Verfahren zur Verwendung gelangende Acet-p-toluidin durch Acet-o-toluidin ersetzt.

No. 171118. (A. 12038.) Kl. 22 d.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

*Zusatz zum Patente 166865 vom 13. Dezember 1904. *)*

Vom 12. Mai 1905.

Ausgelegt den 11. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Es wurde gefunden, daß die in der Patentschrift 166865 beschriebene Reaktion, welche zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes führt, sich auch auf das Acet-m-toluidin ausdehnen läßt. Erhitzt man nämlich eine Mischung von Acet-m-toluidin mit Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur, so erhält man einen gelben, direkt färbenden Schwefelfarbstoff, welcher in seiner Nuance und in seinen Eigenschaften dem in dem Hauptpatent beschriebenen sehr ähnlich ist, und welcher insbesondere klare gelbe und durch gute Waschechtheit ausgezeichnete Färbungen liefert.

Die Schmelze wird im übrigen nach den in dem Hauptpatent enthaltenen Angaben ausgeführt und in der dort beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Patent-Anspruch:

Eine Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes 166865, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung von Acet-m-toluidin — an Stelle des in dem Hauptpatent verwendeten p-Toluidinderivates —, Benzidin und Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt.

No. 171871. (A. 10989.) Kl. 22 d.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.

Vom 25. Mai 1904.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Das Verfahren bezweckt die Herstellung gelber Schwefelfarbstoffe aus dem Reaktionsprodukt, welches man durch Einwirkung von 2 Molekul Schwefelkohlenstoff auf 1 Molekul m-Toluyldiamin in siedender alkoholischer Lösung erhält. Dieses Produkt scheidet sich schon während der Einwirkung als harzige bräunliche Masse ab, welche beim Erkalten der Reaktionslösung kristallinisch erstarrt; seine Konstitution konnte noch nicht festgestellt werden; doch beweist die Unlöslichkeit in Alkohol und in Salzsäure, daß das Produkt verschieden ist von dem m-Toluyldiaminthioharnstoff sowie dem Körper, welcher von Lussy durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluyldiamin in kalter alkoholischer Lösung erhalten wurde (Berichte VIII, S. 293) und ebenfalls verschieden von dem in der französischen Patentschrift 326113 beschriebenen Einwirkungsprodukt von $\frac{1}{2}$ Molekul Schwefelkohlenstoff auf 1 Molekul Toluyldiamin. Das oben erwähnte neue Produkt ist ferner in Benzol unlöslich, nahezu unlöslich in Eisessig, etwas löslich in Aceton; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Er-

wärmen mit gelblichbrauner Farbe auf, und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht ein flockiger, orangefarbener Niederschlag.

Die Herstellung des Farbstoffes aus dem eingangs genannten Produkt geschieht durch Verschmelzen mit Schwefel bei hoher Temperatur mit oder ohne Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels.

Beispiel 1.

In 60 kg Schwefel werden bei 140° 30 kg des oben erwähnten Reaktionsproduktes eingetragen; die Temperatur wird alsdann auf 210 bis 220° gebracht und die Masse bei dieser Temperatur etwa fünf Stunden erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmasse kann nach vorhergehendem Pulverisieren direkt zum Färben benutzt werden; sie löst sich in kochender Schwefelnatriumlösung mit goldgelber Farbe auf; Natronlauge erzeugt in dieser Lösung keinen Farbumschlag, sondern bei starkem Zusatz eine orangefarbene Fällung. Säure verursacht in der schwefelalkalischen Farbstofflösung eine hellorangefarbene Fällung. Die Lösung des

*) Früheres Zusatzpatent 166981.

Farbstoffes in schwach erwärmter konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlichgelb gefärbt, auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wird der Farbstoff in hellbraunen Flocken ausgeschieden. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff in salz- und schwefelalkalihaltiger Flotte gelbe Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Beispiel 2.

Man trägt in 80 kg Schwefel bei 140° ein Gemisch von 20 kg des vorerwähnten Produkts und 20 kg Benzidin ein und verfährt dann weiter wie in Beispiel 1 beschrieben. Der entstehende Farbstoff löst sich in kochender Schwefelnatriumlösung mit ähnlicher Farbe auf wie derjenige des ersten Beispiels. In dem Verhalten seiner schwefelalkalischen Lösung gegen Natronlauge und Säuren gleicht dieser Farbstoff ebenfalls dem vorerwähnten. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelblich-brauner Farbe; durch Zusatz von Wasser entsteht eine orangefarbene Fällung. Er färbt Baumwolle in etwas grünlichgelberem Tönen als derjenige des ersten Beispiels. An Stelle des Benzidins können andere Verdünnungsmittel Anwendung finden, welche für solche Zwecke sich eignen.

Die Aufarbeitung der Rohschmelze kann selbstverständlich auch in der Weise geschehen, daß man dieselbe in Schwefelnatriumlösung löst und entweder durch Einblasen von Luft oder durch Zusatz von Säure den Farbstoff ausfällt.

Von den Farbstoffen, welche in den Patentschriften 139429, 144762, 153518 sowie dem französischen Patent 326113 beschrieben sind, unterscheiden sich die vorstehenden Produkte dadurch, daß sie eine andere Nuance besitzen als die zum Teil mehr bräunlichorange oder schwach schwefelgelb färbenden Farbstoffe der eben genannten Patentschriften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Schwefel bei Gegenwart oder Ausschluß eines geeigneten Verdünnungsmittels einwirken läßt auf das Reaktionsprodukt, welches durch Einwirkung von 2 Molekullen Schwefelkohlenstoff auf 1 Molekul Toluyldiamin in siedender alkoholischer Lösung entsteht.

E. P. 27292 vom 14. Dezember 1904. Fr. P. 361502 vom 23. Mai 1905.

No. 163143. (F. 17781.) Kl. 22 d. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HOCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Baumwollfarbstoffes.

Vom 16. Juli 1903.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß beim Zusammenschmelzen von m-Toluyldiamin mit Benzidin und Schwefel bei einer Temperatur von etwa 170 bis 240° ein Schwefelungsprodukt entsteht, welches — für den Gebrauch mittelst Schwefelnatrium in lösliche Form übergeführt — Baumwolle direkt in klaren gelben Tönen von großer Echtheit anfärbt.

Die Gegenwart des Benzidins in der Schmelze hat einen wesentlichen Einfluß auf das Endprodukt, welches sich in der Nuance und Reinheit des Tones nicht allein von den bekannten, aus m-Toluyldiamin und Schwefel allein erhaltenen Farbstoffen, sondern auch von solchen Produkten erheblich unterscheidet, welche z. B. unter Ersatz des Benzidins durch Glycerin gewonnen werden.

Beispiel:

25 kg m-Toluyldiamin werden, gemengt mit 37 kg Benzidin, in 180 kg geschmolzenen

Schwefel bei einer Temperatur von 110 bis 120° eingetragen. Hierauf steigert man die Temperatur auf 190 bis 220° und erhält dieselbe so lange unter fortwährendem Umrühren, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung und damit das Schäumen aufgehört hat, was etwa 6 bis 7 Stunden dauert. Je nach der Dauer des Erhitzens und der Temperatur läßt sich die Nuance etwas verschieben. Fein zerrieben bildet die Schmelze ein braunes Pulver, das in Wasser, Alkohol, kalter Natronlauge und in Säuren unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe löslich ist. Zur Überführung in lösliche Form wird das Schwefelungsprodukt in die doppelte Menge geschmolzenen Schwefelnatriums eingetragen; nach erfolgter Lösung wird bei 120 bis 140° oder im Vakuum zur Trockne gebracht. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in Wasser, teilweise auch in Alkohol, mit bräunlich gelblicher Farbe. Auf Zusatz von Säuren oder Chlorammonium usw. fällt die freie Farbsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines direkt gelb färbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, daß man m-Toluyldiamin mit Benzidin und Schwefel bei einer

Temperatur von etwa 170 bis 240° zusammenschmilzt und diese Schmelze dann durch Eintragen in heißes Schwefelalkali in lösliche Form überführt.

No. 166864. (F. 18063.) Kl. 22d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

Vom 7. Oktober 1903.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Es wurde gefunden, daß ein gelber Schwefelfarbstoff von großer Klarheit und großer Echtheit entsteht, wenn man das Einwirkungsprodukt, welches bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluyldiamin entsteht, in Gegenwart von Benzidin mit Schwefel auf höhere Temperatur, z. B. 190 bis 220°, erhitzt und das so gewonnene Schwefelungsprodukt in Schwefelalkalien löst. Der so mittelst Benzidin erhaltene Schwefelfarbstoff färbt ganz außerordentlich viel reiner und mit ganz anderer Nuance als die im französischen Patent 326113 beschriebenen Farbstoffe.

Das Benzidin wirkt hierbei nicht als einfaches Verdünnungsmittel, wie daraus hervorgeht, daß die gleiche Wirkung wie durch Benzidin nicht auch durch Anilin und Glycerin hervorgebracht werden kann.

Beispiel:

In 180 Teile geschmolzenen Schwefel wird ein Gemisch von 30 Teilen des Einwirkungsproduktes z. B. von 1 Molekul Schwefelkohlenstoff auf 1 Molekul m-Toluyldiamin zunächst in der Kälte und dann in der Wärme und 30 Teile Benzidin bei etwa 110 bis 130° eingetragen. Man erhitzt sodann einige Stunden auf etwa 190 bis 220°, bis eine Probe, mit Schwefelnatrium behandelt, die gewünschte Nuance und Echtheit ergibt. Das so erhaltene Schwefelungsprodukt stellt ein braunes Pulver dar, unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, löslich in erhitzten Schwefelalkalien.

100 Teile dieses Produktes werden in 225 Teile geschmolzenes Schwefelnatrium eingetragen. Man geht unter Umrühren allmählich auf höhere Temperatur und bringt, zweckmäßig im Vakuum, die Schmelze zur Trockne. Die Schmelze färbt auf Baumwolle ein sehr schönes, klares Gelb von großer Echtheit. Die Schmelze löst sich leicht in Wasser sowie auch in Alkohol; die freie Farbsäure kann leicht durch die üblichen Fällungsmittel erhalten werden. Durch Variierung der Temperatur und der Zeit bei der Schwefelung kann die Nuance etwas mehr oder weniger nach der roten Seite hin verschoben werden. Was das Ausgangsmaterial, den Thioharnstoff, anbelangt, so können auch bei der Darstellung dieses Variationen eintreten. Wird z. B. der Schwefelkohlenstoff nach erfolgter Einwirkung auf das Diamin bei sehr niedriger Temperatur abdestilliert, so ist der erhaltene Thioharnstoff in Salzsäure etwas mehr löslich als der bei höherer Temperatur hergestellte; im wesentlichen bleibt jedoch hierbei das Ausgangsprodukt für die Schwefelung dasselbe.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines klar gelben Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluyldiamin mit Schwefel unter Zusatz von Benzidin auf höhere Temperatur erhitzt und das so erhaltene Schwefelungsprodukt mit Schwefelalkalien verschmilzt.

No. 156177. (F. 18292.) KL. 22 d. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.

Vom 15. Dezember 1903.

Ausgelegt den 7. Juli 1904. — Erteilt den 3. Oktober 1904.

Wird das 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid mit Schwefel zusammengeschmolzen, so findet bereits bei ungefähr 80 bis 100° Reaktion unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Mit steigender Temperatur wird die Reaktion stärker und erreicht gegen 140° ihren Höhepunkt, wie an der langsam sich vermindernden Schwefelwasserstoffentwicklung zu erkennen ist. Bei weiterem Erhitzen und Steigen der Temperatur setzt sich die Reaktion unter schwächerer Schwefelwasserstoffentwicklung fort, um bei Temperaturen von 170° in eine neue Phase einzutreten. Die durch das Erhitzen auf über 170° eingeleitete Reaktion scheint eine kondensierende zu sein, wobei gleichzeitig ein weiterer Eintritt von Schwefel in die Kondensationsprodukte stattfindet. Es hat sich nun gezeigt, daß die durch längeres Erhitzen auf Temperaturen über 170° entstehenden Produkte die wertvolle Eigenschaft besitzen, in schwefelnatriumhaltiger Lösung ungebeizte Baumwolle in klaren gelben Tönen von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften anzufärben.

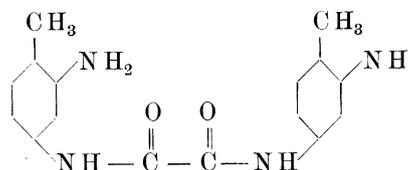
Beispiel:

20 kg Diamidooxaltoluid werden mit 60 kg Schwefel unter steter Rührung verschmolzen. Bereits von 85° ab findet eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung statt, nach deren Beendigung die Temperatur auf 170 bis 200° gesteigert wird; die Schmelze wird während 6 bis 8 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der so erhaltene Schwefelfarbstoff ist mit einem durch die Darstellungsmethode bedingten Überschuß an Schwefel beschwert. Zur Reindarstellung wird der Farbstoff aus der Schwefelnatriumlösung fraktioniert gefällt, und zwar wird die Fällung durch Luft, Kohlensäure oder Natriumkarbonat ausgeführt. Hierbei wird der Farbstoff in ganz reiner Form erhalten und besitzt als solcher im pulverisierten Zustande eine rotbraune Farbe. Während nun das pulverisierte Rohprodukt in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte unlöslich ist, geht das reine Produkt beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure allmählich in Lösung mit bräunlichgelber Farbe. Durch Erhitzen wird der Lösungsvorgang mehr und mehr beschleunigt und vervollständigt. Aus der Schwefelsäurelösung wird der Farbstoff durch Wasser wieder in braunen Flocken abgeschieden. Beim Erhitzen des Farbstoffes findet kein Schmelzen

statt; beim weiteren Steigen der Temperatur tritt mehr und mehr Schwärzung ein. Durch Schwefelnatriumlösung wird der Farbstoff beim Erwärmen leicht und vollständig in Lösung gebracht.

Der Farbstoff ist nach Konstitution und Eigenschaften durchaus verschieden von demjenigen, der nach dem Verfahren der Patentschrift 125586 erhalten wird. Letzterer ist braun, während der nach dem vorliegenden Verfahren gewonnene Farbstoff gelb ist.

Das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Farbstoffes benutzte 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid ist das 2 · 2₁-Diamidoderivat des p-Oxaltoluids. Seine Konstitution wird durch das Formelbild



veranschaulicht. Die p-Stellung der substituierten Amidogruppen zu den Methylgruppen ergibt sich aus den Untersuchungen von Tiemann, Ber. 3, 221, Bülow, Ber. 33, 2364 und 35, 185, Koch, Ann. 153, 132 und Schiff und Vanni, Ann. 268, 321 bis 328, durch welche festgestellt ist, daß die Einwirkung von Säuren, wie Essigsäure, Oxalsäure u. a., ferner von Säureestern, auf das 2 · 4-Toluyldiamin ausschließlich in der Weise vor sich geht, daß die Säurereste zuerst in die zum Methyl in p-Stellung befindliche Amidogruppe eintreten. Die Bildung des 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluids geht vor sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf m-Toluyldiamin in den durch die Theorie verlangten Gewichtsverhältnissen bei Temperaturen von 100 bis ungefähr 225°. Der Verlauf der Reaktion kann verfolgt werden durch Bestimmung des abdestillierten Wassers, dessen Menge nach Beendigung der Reaktion den durch die Theorie geforderten Gewichtsmengen genau entspricht. Das in dieser Weise dargestellte Diamidooxaltoluid besitzt bereits einen hohen Grad von Reinheit, so daß es einer direkten technischen Verwendbarkeit fähig ist. Es bildet nach dem Zerreiben ein stumpf gelbliches Pulver, das bei Temperaturen um 180° zusammenschmilzt. Der amorphen

Natur der Substanz entsprechend ist der Schmelzpunkt unscharf bzw. größeren Schwankungen unterworfen; dem Schmelzen der Substanz selbst geht ein Zusammensintern bzw. ein Erweichen voraus. Ferner ist der Schmelzpunkt abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Präparats. Wird das 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid aus der salzsauren Lösung durch neutralisierend wirkende Mittel abgeschieden, so wird es in einer Form erhalten, deren Schmelzung bei ungefähr 220° vor sich geht. Wie bei dem als Schmelze erstarrten Produkte geht auch beim Erhitzen des durch Fällung erhaltenen Produktes dem Schmelzen ein Sintern bzw. ein Erweichen voraus. Das durch Fällung erhaltene Produkt weist eine etwas hellere Farbe auf; in seinem übrigen physikalischen und chemischen Verhalten ist es mit dem zuerst aufgeführten Rohprodukt vollständig übereinstimmend. Bezüglich der Eigenschaften des 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluids ist zur weiteren Charakterisierung hervorzuheben, daß es in kaltem und heißem Wasser unlöslich, in heißem Alkohol nur sehr

schwer löslich ist. Die Lösung zeigt dann gelbliche Farbe und schwach grüne Fluoreszenz. Aus der heißen alkoholischen Lösung scheidet sich das Diamidooxaltoluid beim Erkalten in einer Form ab, die keine kristallinische Substanz erkennen läßt. Entsprechend seiner basischen Natur löst es sich in verdünnten Mineralsäuren auf und wird aus solchen Lösungen durch Soda, Natriumacetat und dergl. in gelblichen Flocken wieder abgeschieden. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Lösung entsteht die Tetrazoverbindung, die mit geeigneten Komponenten zur Bildung von Azofarbstoffen befähigt ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, daß man 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid mit Schwefel auf Temperaturen über 170° erhitzt.

No. 157103. (F. 18293.) Kl. 22 d. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 156177 vom 15. Dezember 1903.

Vom 15. Dezember 1903.

Ausgelegt den 28. Juli 1904. — Erteilt den 31. Oktober 1904.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes wird durch Schwefelung des 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluids bei 170 bis 200° ein gelber Schwefelfarbstoff erhalten, welcher die wertvolle Eigenschaft besitzt, ungebeizte Baumwolle in schwefelnatriumbaltiger Lösung in klaren, gelben Tönen von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften anzufärben. Es hat sich nun gezeigt, daß ein Farbstoff von größerer Alkaliechtheit, im übrigen aber von ganz denselben Eigenschaften erhalten wird, wenn man das Diamidooxaltoluid in einem solchen Verhältnis mit m-Toluyldiamin bei 150 bis 200° verschmilzt, daß auf jede CO-Gruppe des ersteren ein Molekül des letzteren kommt und dann die entstandene Basenschmelze statt des 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluids in der durch das Hauptpatent geschilderten Weise einer Schmelze mit Schwefel bei Temperaturen über 170° unterwirft.

Beispiel:

20 kg der aus einem Molekül 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid und zwei Molekülen m-

Toluyldiamin erhaltenen Schmelze werden mit 60 kg Schwefel unter steter Rührung verschmolzen. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachzulassen beginnt, wird die Temperatur auf 170° gebracht; die Erhitzung der Schmelze wird während 6 bis 8 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit man die Temperatur der Schmelze langsam von 170 bis 200° steigert. Der so erhaltene Schwefelfarbstoff bildet in pulverisiertem Zustand ein rotbraunes Pulver, welches sich in kochenden Lösungen von Alkalien bzw. Schwefelalkalien vollständig löst. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff unlöslich.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 156177 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes aus 2 · 2₁-Diamido-4 · 4₁-oxaltoluid, darin bestehend, daß man die aus einem Molekül des letzteren mit zwei Molekülen m-Toluyldiamin erhaltene Schmelze mit Schwefel auf Temperaturen über 170° erhitzt.

No. 161515. (F. 17313.) KL. 22 a. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle klar gelb färbenden Schwefelfarbstoffes.

Vom 25. Februar 1903.

Ausgelegt den 24. Dezember 1903. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Es wurde gefunden, daß man aus dem durch Reduktion von 1:2:4-Dinitroacetanilid erhältlichen Monoacettriamidobenzol einen gelben Schwefelfarbstoff von schöner, reiner Nuance und großer Echtheit herstellen kann.

Das Verfahren besteht darin, daß man auf Monoacettriamidobenzol die Hofmannsche Thiazolschmelze anwendet, indem man 1 Teil der Acetbase mit 2 Teilen Schwefel im Ölbad erhitzt und die Temperatur langsam bis auf 250° steigert. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die Schmelze fest geworden ist, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Es entsteht dabei unter Bildung von Schwefelwasserstoff ein gelbbraun gefärbtes Schwefelungsprodukt. Dasselbe bildet ein gelbes bis gelbbraunes Pulver, das in wäßriger Schwefelnatrium- oder Ätzalkalilösung sich beim Erwärmen mit gelber Farbe auflöst. Aus diesen Lösungen kann der Farbstoff sowohl durch Säure als auch durch Luft ausgefällt werden. Der durch Säuren gefällte Farbstoff löst sich wieder vollkommen in verdünnten Schwefelnatrium- oder Ätzalkalilösungen beim Erhitzen.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn bei längerem Stehen mit gelber Farbe auf; aus dieser Lösung kann der Farbstoff wieder durch Wasser ausgefällt werden. Derselbe färbt Baumwolle in klaren gelben Tönen an.

Das Verhältnis von Base zu Schwefel kann auch anders gewählt werden, wie auch die Temperatur sowohl unter 250° als darüber brauchbare Resultate liefert.

Der erhaltene Farbstoff ist verschieden von dem nach dem Verfahren der Patentschrift 82748 erhältlichen und übertrifft ihn sowohl in der Reinheit der Nuance wie auch in der Echtheit der Färbung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines in Schwefelnatriumlösung mit gelber Farbe löslichen und aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle klar gelb färbenden Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man Monoacet-1:2:4-triamidobenzol mit Schwefel über den Schmelzpunkt dieser beiden Körper erhitzt.

No. 166680. (C. 13153.) KL. 22 d.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffes.

Vom 18. November 1904.

Ausgelegt den 14. August 1905. — Erteilt den 6. November 1905.

Leitet man bei Gegenwart von salzsäurebindenden Mitteln Phosgen in die wäßrige Lösung von 1-Acetamino-2·4-diaminobenzol, so wird dieses in ein in Wasser schwer lösliches Harnstoffderivat übergeführt. Schmilzt man den so erhaltenen Körper mit Schwefel, so erhält man eine in Schwefelalkalien mit zitronengelber Farbe lösliche Substanz, die unmittelbar als Farbstoff verwendet werden kann. Dieser unterscheidet sich durch die leuchtend gelbe Farbe sehr wesentlich von den in der Patentschrift 146914 beschriebenen Farbstoffen aus m-Phenylendiaminharnstoff und m-Toluyldiaminharnstoff, die grau bzw. braun färben.

Beispiel:

In eine Lösung von 16,5 kg Acettriaminobenzol und 15 kg Soda in 400 l Wasser

leitet man so lange Phosgen ein, bis keine unveränderte Base mehr nachweisbar ist. Der ausgeschiedene farblose Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Der Diacetyltetraminodiphenylharnstoff bildet ein farbloses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und Alkalien fast unlösliches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300° C. Zur Darstellung des Farbstoffes werden 10 kg des Harnstoffes in 30 kg geschmolzenen Schwefel eingetragen und die Schmelze allmählich bis 240° C erhitzt. Man hält kurze Zeit bei dieser Temperatur, läßt dann erkalten und pulverisiert die Masse. Man erhält so ein braunes Pulver, daß sich in verdünnter Schwefelnatriumlösung mit gelber Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren, Chlorammonium usw. in Form gelber Flocken

gefällt wird. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, leicht mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Baumwolle wird im Schwefelalkalibade in reinen grünlichgelben Tönen gefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffes, darin bestehend, daß der bei

der Einwirkung von Phosgen auf 1-Acetamino-2·4-diaminobenzol entstehende wasserunlösliche Harnstoff mit Schwefel geschmolzen wird.

Fr. P. 350352. E. P. 26351 vom 3. Dezember 1904.

No. 180162. (C. 14326.) Kl. 22 d.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe.

Vom 6. Februar 1906.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß beim Erhitzen von Dehydrothio-p-toluidin oder seinen höher geschwefelten Derivaten (Primulinbasen) mit Schwefel und Benzidin oder mit Thiobenzidin gelb gefärbte Körper erhalten werden, die durch Behandlung mit Alkalisulfiden in lösliche, Baumwolle echt gelb färbende Farbstoffe übergeführt werden können. Die Verhältnisse der Schmelze können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Man verwendet vorteilhaft 1 bis 3 Teile Schwefel auf 1 Teil eines Gemenges von etwa äquimolekularen Mengen Dehydrothiotoluidin und Benzidin. Die Schmelztemperaturen sollen 180° überschreiten. Die Überführung in lösliche Farbstoffe geschieht mit 1 bis 3 Teilen Schwefelnatrium auf 1 Teil Schmelze am besten bei etwa 120° oder auch mit Hilfe einer entsprechenden Natronlauge. Die neuen Farbstoffe sind durch prachtvolle grüngelbe Nuancen und hervorragende Waschechtheit ausgezeichnet.

Beispiel:

Ein Gemisch von 16 kg Dehydrothiotoluidin, 19 kg Benzidin und 70 kg Schwefel wird in einem Backofen 12 Stunden auf 210° erhitzt. Die Schmelze wird gemahlen und in 240 kg geschmolzenes Schwefelnatrium kristallisiert eingetragen; man erhitzt dann so lange auf 120 bis 125°, bis eine Probe sich mit Wasser klar löst. Man verdünnt mit 600 l Wasser, filtriert die Lösung und fällt den Farbstoff

mit 75 kg Salzsäure oder einem der andere bekannten Fällungsmittel aus.

In der Patentschrift 97285 ist angegeben, daß durch Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Polysulfiden auf 300 bis 320° olivgelbe Farbstoffe erhalten würden. Diese Angabe ist jedoch nur für die Sulfosäuren dieser Basen zutreffend, die Basen selbst geben mit Polysulfiden erhitzt keine färbenden Produkte. Auch durch Erhitzen mit Schwefel allein erhält man aus Dehydrothiotoluidin keine Farbkörper, sondern nur die unter Zusatz von Benzidin bzw. Thiobenzidin hergestellten Schmelzen ergeben Produkte, die durch Aufschließen in Farbkörper übergehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe durch Erhitzen von Dehydrothio-p-toluidin (oder dessen höher geschwefelten Derivaten) und Benzidin (oder Thiobenzidin) zusammen mit Schwefel auf 180° überschreitende Temperaturen und Überführung der Schmelzprodukte in lösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalisulfiden oder Ätzalkalien.

Fr. P. 372137 vom 12. Februar 1906. E. P. 4097 vom 19. Februar 1906.

No. 158662. (O. 4469.) KL. 22 d. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen.

Vom 27. Februar 1904.

Erloschen Mai 1906.

Ausgelegt den 31. Oktober 1904. — Erteilt den 16. Januar 1905.

Reverdin und Crépieux haben (Berl. Ber. 35, S. 315) ein Ditoluol-p-sulfon-m-phenylendiamid beschrieben, das durch Kondensation von p-Toluolsulfochlorid mit m-Phenylendiamin entsteht. In gleicher Weise kann das entsprechende m-Toluylendiaminderivat dargestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß dieses Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid zur Darstellung wertvoller gelber Schwefelfarbstoffe dienen kann. Das Verfahren besteht darin, daß dieser Körper mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart hochsiedender aromatischer Amine, auf höhere Temperatur erhitzt wird und dann die so erhaltenen Produkte durch Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalisulfiden in eine leichter lösliche Form übergeführt werden. Diese Farbstoffe zeichnen sich neben sonstigen guten Echtheitseigenschaften durch eine lebhaft klare Nuance aus, die auch beim Nachchromieren nicht wesentlich verändert wird und viel grünlicher gelb ist als diejenige der Farbstoffe, welche aus Toluylendiamin nach dem Verfahren des französischen Patentes 321122 (Zusatz vom 4. August 1903) erhalten werden.

Da in der britischen Patentschrift 16876/1901 und in der französischen Patentschrift 313586 die Darstellung von grünschwarzen Farbstoffen aus Toluolsulfonamid beschrieben ist, so mußten nach dem vorliegenden Verfahren auch dunkle Nuancen erwartet werden; die Bildung von gelben Farbstoffen war also nicht voraussehen.

Das Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid wird in der für das m-Phenylenderivat von Reverdin und Crépieux l. c. angegebenen Weise aus 2, 4-Toluylendiamin und p-Toluolsulfochlorid dargestellt. Es schmilzt bei 192 bis 193° C und ist dem m-Phenylenderivat in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich.

Die Darstellung der Farbstoffe sei an folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1.

1 Teil Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid wird mit 1 Teil Benzidin und 5 Teilen Schwefel gemischt, im Backofen geschmolzen und ungefähr 6 Stunden auf 240 bis 260° C erhitzt. Die erhaltene Rohschmelze, welche nach dem Erkalten eine spröde, leicht pulverisierbare, braune Masse bildet, kann schon

direkt zum Färben benutzt werden, wird aber vorteilhafter durch Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalisulfiden in eine leichter lösliche Form übergeführt. Es kann dies z. B. in folgender Weise geschehen: Obige Schmelze wird in eine Lösung von 5 Teilen Ätznatron in 7 Teilen Wasser eingetragen und auf 110 bis 120° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist, was ungefähr 2 Stunden dauert. Dann wird mit 50 Teilen Wasser verdünnt und der Farbstoff mit etwa 8 Teilen Salzsäure 20° B_e gefällt, filtriert und getrocknet. Er bildet ein gelbbraunes Pulver, das in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge fast unlöslich, in Schwefelalkalien mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Auch in Alkohol ist der Farbstoff nur in Gegenwart von Schwefelalkalien löslich. Auf Baumwolle erzeugt er im schwefelnatriumhaltigen Bade ein reines Gelb von vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

Führt man die Schmelze unter sonst gleichen Bedingungen ohne Benzidinzusatz aus, so erhält man einen Farbstoff, der in Schwefelalkalien etwas schwerer löslich ist.

Die Rohschmelze kann auch durch Eintragen in 200 Teile geschmolzenes Schwefelnatrium und Trocknen bei etwa 120° löslich gemacht werden.

Beispiel 2.

1 Teil Ditoluol-p-sulfon-m-toluylendiamid, 0,3 Teile α -Naphthylamin und 5 Teile Schwefel werden gemischt und im Backofen 4 Stunden auf 250° erhitzt. Diese Rohschmelze wird in 5 Teile Ätznatron und 7 Teile Wasser eingetragen, auf 110 bis 120° erhitzt, bis alles löslich geworden ist, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt, filtriert und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge nur wenig leichter löst als der Farbstoff des Beispiels 1. In Schwefelalkalien ist der Farbstoff mit gelbbrauner Farbe löslich und färbt in schwefelnatriumhaltigem Bade Baumwolle in gelben Tönen von großer Reinheit an.

In diesen Beispielen können die Mischungsverhältnisse der Komponenten innerhalb weiter Grenzen geändert werden. Z. B. kann man die Menge des Schwefels bis auf 2 Teile vermindern, ohne größere Verschiedenheit der Nuance zu bewirken.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Ditoluol-p-sulfon-m-toluyldiamid mit Schwefel,

vorteilhaft bei Gegenwart hochsiedender aromatischer Amine, auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Ätz- oder Schwefelalkalien behandelt.

No. 160109. (O. 4481.) Kl. 22d. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von orangefarbigen Schwefelfarbstoffen.

Vom 8. März 1904.

Ausgelegt den 29. Dezember 1904. — Erteilt den 20. März 1905.

Es wurde gefunden, daß die Azofarbstoffe, welche durch Kombination der Diazoverbindungen leicht flüchtiger aromatischer Amine mit Monoacetyltoluyldiamin (CH_3 , NH_2 , $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = 1:2:4$) (vergl. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Auflage, IV, S. 602) entstehen, zur Darstellung wertvoller orangefarbiger Schwefelfarbstoffe benutzt werden können. Das Verfahren besteht darin, daß diese Azofarbstoffe mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart von Benzidin, auf höhere Temperatur erhitzt und dann durch Behandeln mit Ätzalkalien oder Alkalisulfiden in eine leichter lösliche Form übergeführt werden. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen eine lebhaft klare Nuance, welche beim Nachchromieren nur unwesentlich verändert wird, und zeichnen sich vor den Farbstoffen der Patente 82748, 145763, 146917, zu deren Darstellung acidylierte Amine benutzt werden, dadurch aus, daß schon die nicht nachchromierten Färbungen absolut waschecht sind.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende

Beispiele:

16,4 Teile Monoacetyltoluyldiamin werden in 11,4 Teilen Salzsäure 20° Bé. und 200 Teilen Wasser gelöst und hierzu 42 Teile kristallisiertes essigsäures Natron gegeben. Nach Abkühlen auf etwa 0° läßt man eine aus 9,3 Teilen Anilin, 34 Teilen Salzsäure 20° Bé., 6,9 Teilen Natriumnitrit und der nötigen Menge Wasser erhaltene Diazobenzolchloridlösung zufließen. Der entstehende Farbstoff fällt in gelben Flocken aus und wird, wenn keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Anilin kann durch seine Homologen ersetzt werden.

20 Teile des so erhaltenen Azofarbstoffes werden mit 20 Teilen Benzidin und 100 Teilen Schwefel gemischt erhitzt. Bei 220° C findet heftige Reaktion statt; man hält dann die Temperatur noch etwa 10 Stunden bei 220 bis

240°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die erhaltene Rohschmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und in eine Lösung von 100 Teilen Ätznatron in 135 Teilen Wasser eingetragen. Man erwärmt dann eine Stunde auf 110 bis 120° C, verdünnt mit etwa 500 Teilen Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. Er bildet ein rötlich-braunes Pulver und ist in Alkohol und verdünnten kohlen-sauren Alkalien unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnten Ätzalkalien schwer löslich, in Schwefelalkalien mit gelbbrauner Farbe löslich. Auf Baumwolle erzeugt er in schwefelnatriumhaltigem Bade orangegelbe Töne von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Nimmt man die Schmelze ohne Benzidin-zusatz vor, so ist der Farbstoff in Schwefelalkalien etwas schwer löslich. Das Löslichmachen kann auch in der Weise geschehen, daß man obige Rohschmelze in 300 Teile geschmolzenes Schwefelnatrium (kristallisiertes) bei 100° einträgt und bei der gleichen Temperatur zum Trocknen bringt.

Wird das Mischungsverhältnis der obigen Komponenten geändert, z. B. die Menge des Schwefels bis auf 40 Teile vermindert, so erhält man trotzdem Farbstoffe mit fast gleichen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von orangefarbigen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man die durch Kombination der Diazoverbindungen leicht flüchtiger aromatischer Amine mit Monoacetyltoluyldiamin (CH_3 , NH_2 , $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3 = 1:2:4$) darstellbaren Azofarbstoffe mit Schwefel, vorteilhaft bei Gegenwart von Benzidin, auf höhere Temperatur erhitzt und dann mit Ätz- oder Schwefelalkalien behandelt.

A. P. 785675 vom 1. Dezember 1907, Laska (K. Oehler). E. P. 25606 vom 23. November 1904.

No. 160041. (B. 36626.) KL. 22 d. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 144762 vom 20. Februar 1902.

Vom 9. März 1904.

Ausgelegt den 29. Dezember 1904. — Erteilt den 20. März 1905.

In der Patentschrift 153518, Zusatz zum Patent 144762, ist ein Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes beschrieben, welches darin besteht, daß man ein Gemisch von m-Toluyldithioharnstoff und Benzidin mit Schwefel allein erhitzt und das Schwefelungsprodukt nachträglich mit Schwefelalkali behandelt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu sehr ähnlichen schwefelgelben Farbstoffen gelangt, wenn man in diesem Gemisch an Stelle des m-Toluyldithioharnstoffes den Monothioharnstoff, d. h. den m-Amidotolythioharnstoff, anwendet. Dieser Monothioharnstoff wird auf analoge Weise wie der Dithioharnstoff erhalten, nämlich durch mehrstündiges Erhitzen des monorhodanwasserstoffsäuren Salzes des m-Toluylendiamins auf dem Wasserbade. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 170°; er ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig.

Der m-Amidotolythioharnstoff liefert, für sich allein erst mit Schwefelalkali behandelt, einen Farbstoff, der Baumwolle in rötlichgelben Tönen anfärbt, und der sich daher wesentlich von dem schwefelgelben Farbstoff vorliegenden Verfahrens unterscheidet.

Beispiel:

Ein Gemisch von 30 g m-Amidotolythioharnstoff und 30 g Benzidin wird bei etwa

140 bis 160° unter Rühren in 120 g geschmolzenen Schwefel eingetragen. Die Temperatur wird allmählich erhöht und mehrere Stunden bei 180 bis 200° gehalten, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze zähe und dick geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert. Das so erhaltene Schwefelungsprodukt löst sich beim Erhitzen mit wäßrigem Alkali oder Schwefelalkali auf und kann direkt zum Färben Verwendung finden. Zur leichteren Löslichkeit im Färbebad kann man es aber auch mit Schwefelalkali bei mäßiger Temperatur (100 bis 115°) behandeln und aus der verdünnten, schwefelalkalischen, wäßrigen Lösung aussalzen oder durch Säuren wie auch durch Chlorammonium oder Kohlensäure usw. ausfällen. Das so umgelöste Produkt löst sich leicht in heißem Wasser unter Zusatz von Schwefelalkali und färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, grünstichig schwefelgelben Tönen an.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 153518, Zusatz zu Patent 144762, geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle eines Gemisches von m-Toluyldithioharnstoff und Benzidin hier ein solches von m-Amidotolythioharnstoff und Benzidin anwendet.

No. 157862. (C. 12599.) KL. 22 d. CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER
IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.

Vom 24. März 1904.

Ausgelegt den 26. September 1904. — Erteilt den 12. Dezember 1904.

Das von Heim (Berichte XXI, 2307) durch Erhitzen von p-Nitro-o'-phenyldiamin mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 190° dargestellte Nitroäthényl-o'-phenyldiamin (Nitro- α -methylbenzimidazol) vom Schmelzpunkt 216°, welches, wie gefunden wurde, schon durch mehrstündiges Kochen des Nitro-o'-phenyldiamins mit Eisessig unter Rück-

fluß in fast quantitativer Ausbeute entsteht, gibt für sich allein mit Schwefel verschmolzen keinen brauchbaren Farbstoff, während aus dem p-Amido- α -methylbenzimidazol nach der Patentschrift 142155 beim Erhitzen mit Schwefel leicht ein gelber Schwefelfarbstoff erhalten werden kann.

Es wurde nun weiter gefunden, daß ein

Gemenge von Nitro- α -methylbenzimidazol (oder auch der Amidoverbindung) mit Benzidin beim Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur sich in einen Schwefelfarbstoff überführen läßt, welcher auf Baumwolle rein grüngelbe Töne von hervorragender Echtheit und großer Farbstärke erzeugt. Die Nuance ist noch etwas grüner als diejenige des Farbstoffes der Patentschrift 142155.

Vor dem Verfahren dieser Patentschrift hat das vorliegende Verfahren den Vorzug, daß sich mindestens die Hälfte des teuren Benzimidazols durch Benzidin ersetzen läßt, was nicht ohne weiteres vorauszusehen war, ganz abgesehen davon, daß es die Verwendung des in festem Zustande leichter zugänglichen Nitrobenzimidazols an Stelle des Amidobenzimidazols gestattet.

Der nach der Patentschrift 147403 aus Nitrodiacetyl-o-phenylendiamin und Benzidin in der Schwefelschmelze erhaltene Farbstoff ist zum größeren Teil unlöslich und viel farbschwächer als der Farbstoff des vorliegenden Verfahrens.

Das Verfahren wird durch das folgende Beispiel erläutert, in welchem die Menge des Schwefels und des Benzidins ohne wesentliche Beeinträchtigung der Reaktion in gewissen Grenzen geändert werden kann: 1 Teil Nitroäthylen-o-phenylendiamin wird mit 1 Teil

Benzidin und 4 Teilen Schwefel einige Stunden auf 200 bis 240° erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung ganz schwach geworden ist. Die Schmelze kann direkt zum Färben benutzt werden; es ist jedoch vorteilhafter, sie zuerst durch Schwefelnatrium in Lösung zu bringen und den Farbstoff aus der filtrierten Lösung durch verdünnte Säuren oder ähnlich wirkende Mittel wieder abzuschneiden.

Der Farbstoff stellt ein gelbes Pulver dar, welches in Alkohol und Soda unlöslich, in Natronlauge und Schwefelnatrium beim Erwärmen ziemlich leicht löslich ist. Die schwefelalkalische Lösung des Farbstoffes färbt Baumwolle in sehr farbkraftigen, rein grüngelben Tönen an.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man ein Gemenge aus Nitroäthylen-o-phenylendiamin (Nitro- α -methylbenzimidazol) und Benzidin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt.

A. P. 796514 vom 25. März 1905, Hoerlin (Weiler-ter Meer). E. P. 5459 vom 15. März 1905.

No. 163001. (C. 12659.) Kl. 22 d. CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen.

Vom 19. April 1904.

Erlöschen Juli 1907.

Ausgelegt den 17. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

In den beiden Zusatzpatenten vom 4. August 1903 zu der französischen Patentschrift 321183 vom 15. Mai 1902 ist die Darstellung von gelben bis orangebraunen Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen eines Gemenges von m-Toluyldiamin und Benzidin (oder Tolidin) mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen beschrieben. Es war nun anzunehmen, daß die beiden m-Nitrotoluidine, das p-Nitro-o-toluidin vom Schmelzpunkt 107° und das o-Nitro-p-toluidin vom Schmelzpunkt 77 bis 78°, welche durch Reduktion in dasselbe m-Toluyldiamin übergehen, sich beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel ähnlich verhalten würden wie das m-Toluyldiamin. Überraschenderweise ist das, wie gefunden wurde, nicht der Fall. Vielmehr sind die Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen nicht nur völlig verschieden von dem Farbstoff aus m-Toluyldiamin, sondern, obwohl in etwas geringerem Maße, auch unter sich.

Während der Farbstoff aus m-Toluyldiamin und Benzidin mit orangegelber Nuance auf die Baumwollfaser geht, liefern die entsprechenden Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen rein gelbe Töne, und zwar der Farbstoff aus dem o-Nitro-p-toluidin eine noch wesentlich grünere Nuance als der aus dem isomeren p-Nitro-o-toluidin. Eine derartige Verschiedenheit war keineswegs vorauszusehen, vielmehr lag es nahe, anzunehmen, daß durch den sich bildenden Schwefelwasserstoff zunächst die Nitrogruppe reduziert und dadurch die isomeren Nitrotoluidine in m-Toluyldiamin übergeführt würden, welches dann als solches an der Farbstoffbildung teilnähme. Besonders bemerkenswert ist der Umstand, daß der Farbstoff aus dem Nitroderivat des p-Toluidins in seiner Nuance sich noch weiter von dem Farbstoff aus m-Toluyldiamin entfernt als der aus dem isomeren o-Toluidinderivat, obwohl bei dem

ersteren die leichter angreifbare p-Amidogruppe, ebenso wie bei dem m-Toluyldiamin selbst, schon als solche vorliegt und also direkt ohne vorhergegangene Reduktion von dem Schwefel angegriffen werden kann.

Von den braunen Farbstoffen, welche nach der französischen Patentschrift 239714 aus den beiden Nitrotoluidinen mit Hilfe von Polysulfiden erhalten werden, unterscheiden sich die Farbstoffe vorliegender Erfindung durch ihre rein gelbe Nuance.

Beispiel:

7 Teile p-Nitro-o-toluidin, 7 Teile Benzidin und 28 Teile Schwefel werden unter zeitweiligem Umrühren in einem eisernen Kessel im Ölbad mehrere Stunden auf etwa 220 bis 280° erhitzt. Die fein pulverisierte Schmelze wird dann mit etwa 70 bis 90 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium und etwas Wasser bis zur Lösung erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert, und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Der Farbstoff bildet ein hellorange gelbes, in Alkohol und Sodalösung unlösliches Pulver,

welches sich in Schwefelnatriumlösung leicht, in Natronlauge etwas schwerer mit rötlichgelber Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in sehr farbkraftigen gelben Tönen anfärbt. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist der Farbstoff unlöslich; beim Erwärmen geht er unter Entwicklung von schwefliger Säure mit braunroter Farbe in Lösung. Diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages entfärbt.

Der entsprechende Farbstoff aus dem isomeren o-Nitro-p-toluidin färbt Baumwolle in noch wesentlich grünstichigerer Nuance.

Die Menge des Benzidins und des Schwefels kann in ziemlich weiten Grenzen wechseln, wobei die Nuance der entstehenden Farbstoffe nur eine geringe Verschiebung erleidet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen von p-Nitro-o-toluidin bzw. o-Nitro-p-toluidin mit Benzidin (oder Tolidin) und Schwefel auf Temperaturen von etwa 220 bis 300°.

PATENTANMELDUNG P. 15366. KL. 22 d.

CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.

Vom 21. Oktober 1903.

Zurückgezogen Januar 1905.

Ausgelegt den 13. Oktober 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Gemische von sekundären bzw. tertiären Basen

der Benzolreihe mit Diaminen, Acetyldiaminen oder Diacetyldiaminen der Benzol- oder Diphenylreihe bei 200 bis 280° Schwefel einwirken läßt.

No. 175829. (M. 26980.) KL. 22 d. DR. D. MARON IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen.

Vom 22. Februar 1905.

Ausgelegt den 5. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Es hat sich ergeben, daß durch Behandeln von Anhydroverbindungen aus o₁-p₁-Aminonitro-p-oxydiphenylamin und organischen Säuren mit Benzidin und Schwefel bei 220 bis 240° wertvolle Farbstoffe von bemerkenswerten klaren und leuchtenden Nuancen erhalten werden.

Die betreffenden Anhydroverbindungen gewinnt man in üblicher Weise, indem man organische Säuren, deren Anhydride oder

Chloride auf o₁-p₁-Aminonitro-p-oxydiphenylamin einwirken läßt.

So erhält man z. B. die Methenylverbindung durch 5 bis 6 stündiges Kochen von 5 Gewichtsteilen o₁-p₁-Aminonitro-p-oxydiphenylamin mit 10 Gewichtsteilen 25 prozentiger Ameisensäure unter Rückfluß. Die Verbindung schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 267 bis 268°, ist schwer löslich in Alkohol

und in Benzol; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit braunvioletter Farbe und fällt auf Zusatz von viel Wasser nicht wieder aus. Von 40 prozentiger Natronlauge wird sie in der Kälte nicht angegriffen, löst sich aber beim Erwärmen. In verdünnter Salzsäure ist sie nicht leicht löslich.

Die Äthenylverbindung erhält man durch 4 bis 6 stündiges Kochen von gleichen Gewichtsteilen der Aminonitroverbindung und Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt sie bei 187 bis 188° C. Sie löst sich leicht in warmem Benzol, etwas schwerer in Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit Resedafarbe auf, durch viel Wasser wird sie nicht gefällt. In kalter Natronlauge ist sie nicht löslich, beim Erwärmen tritt unter teilweiser Zersetzung Lösung ein; diese nimmt die rote Farbe der Aminonitroverbindung in Natronlauge an.

Die Benzenylverbindung entsteht, wenn man 5 Gewichtsteile Aminonitroverbindung und 5 Gewichtsteile Benzoylchlorid in wenig Xylol suspendiert und bei 120 bis 130° einige Stunden erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufgehört hat, worauf das Xylol durch Wasserdampf verjagt wird. Der entstandene Körper wird durch wiederholtes Auswaschen mit heißem Wasser von Benzoesäure befreit. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 259 bis 260° C. In warmem Alkohol ist er löslich, schwer in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit olivgrüner Farbe, in 40 prozentiger Natronlauge ist er schwer löslich mit schwachgelber Farbe.

Beispiel 1.

Darstellung der Farbstoffe.

4 Gewichtsteile der Methenylverbindung, 8 Gewichtsteile Benzidin und 7 Gewichtsteile Schwefel werden innig verrieben und auf 220 bis 240° C so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Die spröde gewordene Masse wird pulverisiert, zur Reinigung in Natriumsulfid aufgelöst und mit verdünnten Mineralsäuren gefällt. Der Farbstoff

stellt ein gelbgrünes Pulver dar. In organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich, leicht löslich in warmer Natriumsulfidlösung, schwer in 40 prozentiger Natronlauge. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelbgrüner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle leuchtend olivgrün an.

Beispiel 2.

5 Gewichtsteile der Äthenylverbindung, 8 Gewichtsteile Benzidin und 7 Gewichtsteile Schwefel werden bei 220 bis 240° C verschmolzen, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Es entsteht eine spröde braune Masse, welche zur Reinigung in Natriumsulfidlösung aufgelöst und mit verdünnten Mineralsäuren gefällt wird. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, in Natriumsulfidlösung ist er mit braungelber Farbe leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle leuchtend gelb an.

Beispiel 3.

3 Gewichtsteile der Benzenylverbindung, 8 Gewichtsteile Benzidin und 7 Gewichtsteile Schwefel werden bei 220 bis 240° C so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, und weiter wie in Beispiel 1 angegeben behandelt. Der Farbstoff stellt ein olivgrün gefärbtes Pulver dar. In konzentrierter Schwefelsäure ist er schwer mit olivgrüner Farbe löslich. In warmer Natriumsulfidlösung ist er etwas schwieriger als die beiden anderen löslich. Ungebeizte Baumwolle färbt er olivgrün an.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anhydroverbindungen, welche man durch Behandeln von *o*₁-*p*₁-Aminonitro-*p*-oxydiphenylamin mit aliphatischen oder aromatischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden erhält, mit Schwefel und Benzidin auf 220 bis 240° C erhitzt.

No. 162227. (K. 22137.) Kl. 22 d. KALLE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung substantiver brauner schwefelhaltiger Farbstoffe.

Zusatz zum Patente 157540 vom 6. Oktober 1901.

Vom 29. Oktober 1901.

Ausgelegt den 23. März 1903. — Erteilt den 13. Juni 1905.

An Stelle der bei dem Verfahren des Patentes 157540 verwendeten Azoderivate des m-Toluyldiamins lassen sich, wie festgestellt wurde, die unter dem Namen Bismarckbraun aus m-Toluyldiamin dargestellten, im Handel befindlichen Farbstoffe (vergl. Tabellarische Übersicht usw. G. Schultz & P. Julius 1897, Nr. 174) in der Schwefelschmelze gleichfalls zu sehr wertvollen Produkten verarbeiten. Diese färben Baumwolle in gelbbrauner Nuance an, die neben guter Wasch- und Seifenechtheit auch durch eine sehr bemerkenswerte Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß des Lichtes ausgezeichnet sind. Durch folgendes Beispiel sei die Darstellung des Farbstoffes erläutert:

In das Gemisch von 80 kg Schwefelnatrium und 30 kg Schwefel, das in einem Ölbad auf etwa 130° erhitzt wurde, trägt man bei dieser Temperatur 30 kg des Farbstoffes ein, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Toluyldiamin entsteht und im Handel

unter dem Namen Bismarckbraun bekannt ist (vergl. Tabellen G. Schultz & P. Julius 1897, Nr. 174). Man erhöht nun die Temperatur allmählich auf 220° und hält so lange bei derselben, bis die Schmelze trocken geworden ist. Sie kann direkt zum Färben verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157540 geschützten Verfahrens zur Darstellung substantiver brauner schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle von Triamidotoluol bzw. von Monoazofarbstoffen aus diazotierten flüchtigen Aminen der Benzolreihe und m-Toluyldiamin die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Toluyldiamin erhaltlichen Farbstoffe mit Schwefel und Schwefelnatrium bei höherer Temperatur verschmilzt.

No. 170475. (A. 11837.) Kl. 22 d.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.

Vom 7. März 1905.

Ausgelegt den 21. Dezember 1905. — Erteilt den 19. März 1906.

Es ist bekannt, daß m-Toluyldiamin beim Schmelzen mit Schwefel und bei darauffolgender Nachbehandlung mit Schwefelnatrium braune bis orangebraune Farbstoffe, daß dagegen m-Phenylendiamin beim Schmelzen mit Schwefel kein färbendes Schwefelungsprodukt liefert.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß beim Verschmelzen eines Gemisches von m-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel und Nachbehandlung mit Schwefelnatrium die Ausgangsmaterialien gemeinsam mit Schwefel reagieren, wobei lebhaft gelbbraune Farbstoffe von vorzüglicher Waschechtheit erhalten werden. Dieser nicht vorauszusehende Effekt der Simultanschmelze wird dadurch bewiesen, daß es nicht etwa gelingt, durch nachträgliche Mischung der Einzelschmelzen solche Nuancen zu erzeugen,

wie sie mit dem Produkte der Simultanschmelze erhalten werden. Die erwähnten Mischungen ergeben ein leeres Braun, das keine Übersicht besitzt, während das Produkt aus der Schmelze der vorliegenden Erfindung ein volles klares Gelbbraun mit starker gelber Übersicht liefert.

Beispiel 1.

Eine Mischung von 50 Teilen Schwefel, 12 Teilen m-Toluyldiamin und 11 Teilen m-Phenylendiamin wird allmählich auf 250° erhitzt, wobei eine lebhaft Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt. Die Schmelze wird dann bei der genannten Temperatur so lange gehalten, bis sie bröckelig geworden ist, was etwa 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Die erkaltete Masse wird gut gepulvert und dann

bei etwa 80° in 90 Teile geschmolzenen kristallisierten Schwefelnatriums eingetragen. Man steigert alsdann die Temperatur allmählich auf 110 bis 120° und behält diese Temperatur so lange bei, bis sich eine Probe der Schmelze glatt in Wasser löst. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Farbstoff aus der Lösung durch Säurezusatz gefällt. Er wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt färbt ungebeizte Baumwolle aus schwefelnatriumhaltigem Bade in klaren gelbbraunen Tönen von vorzüglicher Waschechtheit. Es bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich dagegen in Schwefelnatrium leicht löst; diese Lösung ist orangefarben bezw. in größerer Konzentration braunrot. In Natronlauge löst sich das Produkt beim Kochen auf; die Lösung ist orangefarben. In konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich.

Beispiel 2.

Man erhitzt eine Mischung von 40 Teilen Schwefel, 12 Teilen m-Toluyldiamin und 6 Teilen m-Phenylendiamin allmählich auf 250° und verfärbt im übrigen, wie im Beispiel 1 angegeben ist. Das Schmelzprodukt wird mit 80 Teilen Schwefelnatrium nachgeschmolzen, indem man ebenfalls in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hierbei verfährt.

Das hierdurch erhaltene Produkt färbt Baumwolle in etwas röterer, aber sehr klarer gelbbrauner Nuance an, welche gleichfalls von vorzüglicher Waschechtheit ist. Die Eigenschaften dieses Produktes sind im übrigen die gleichen wie diejenigen des nach Beispiel 1 erhaltenen; in Natronlauge ist das Produkt leicht löslich mit braunroter Farbe.

Die in vorstehenden Beispielen beschriebene Nachbehandlung mit Schwefelnatrium kann auch bei höherer Temperatur erfolgen, diese kann sogar bis auf 250° gesteigert werden, ohne daß die Nuance der Farbstoffe wesentlich verändert wird oder in ihrer Lebhaftigkeit leidet. Dagegen übt die Temperatur, bei welcher die Schwefelschmelze selbst ausgeführt wird, einen Einfluß insofern aus, als bei niedrigeren Temperaturen mehr gelbbraune, bei höheren Temperaturen mehr rotbraune Farbstoffe erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen einer Mischung von m-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin mit Schwefel bei höheren Temperaturen und Nachbehandlung der direkt erhaltenen Schmelzprodukte mit Schwefelnatrium.

Fr. P. 357986 vom 23. September 1905. E. P. 19186 vom 22. November 1905.

No. 172016. (G. 19075.) KL. 22 d. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.

Vom 27. Oktober 1903.

Ausgelegt den 7. April 1904. — Erteilt den 23. April 1906.

Werden Gemische aus alkylierten m-Aminophenolderivaten mit Aminen oder Phenolen bei Gegenwart von Schwefel oder Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt, so tritt unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine lebhaftere Reaktion ein, wobei je nach der Natur der angewendeten Komponenten gelbbraune bis rotbraune Farbstoffschmelzen entstehen. Diese Farbstoffschmelzen lösen sich in Schwefelalkalien und Alkalien leicht auf und können direkt zum Färben von ungebeizter Baumwolle Verwendung finden, oder es werden die Farbstoffe aus den filtrierten Farbstofflösungen in der üblichen Weise durch Einblasen von Luft, Zusatz von Säuren, Salmiak oder Kochsalz in fester Form abgeschieden.

Die Färbungen auf ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkalischem Salzbade zeigen eine bemerkenswerte Echtheit, welche durch Nachbehandlung mit Metallsalzen, wie Chromkali und Kupfersalzen, noch erhöht werden kann.

Die von alkylierten m-Aminophenolderivaten sich ableitenden Farbstoffe der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den bisher bekannten Schwefelungsprodukten des m-Aminophenols (vergl. Patentschrift 107236 und 107729) durch die schöne volle rotbraune bis gelbbraune Nuance, von den Farbstoffen des britischen Patentes 23312/1895 und des französischen Patentes 239714 vorteilhaft durch ihre Nuance, Löslichkeit und Intensität.

Zur Erläuterung des neuen Verfahrens mögen die folgenden Beispiele dienen:

Beispiel 1.

14 Teile Dimethyl-m-aminophenol, 15 Teile p-Aminoacetanilid und 22 Teile Schwefel werden bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung auf etwa 180 bis 200° erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wird in Schwefelnatrium gelöst direkt zum Färben verwendet oder durch Filtration der Lösung und Ausfällen des Farbstoffes mittelst Luft, Säure oder Salz gereinigt.

Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbbraun. Ähnliche Farbstoffe werden erhalten, wenn in obigem Beispiel an Stelle des p-Aminoacetanilides m-Toluylen-diamin oder p-Toluidin angewendet wird.

Beispiel 2.

14 Teile Dimethyl-m-aminophenol, 11 Teile Resorzin und 22 Teile Schwefel werden nach Beispiel 1 verschmolzen; die erhaltene rötbraune Farbstoffschmelze löst sich leicht in Alkalien und Schwefelalkalien und färbt die ungebeizte Baumwollfaser rotstichig braun.

Durch Nachbehandlung dieser Färbungen mittelst Chromkali und Kupfervitriol wird die Nuance nur wenig verändert, dagegen die Waschechtheit erhöht. Wird in diesem Beispiel der Schwefel durch das Alkalipolysulfid aus 50 Teilen Schwefelnatrium und 30 Teilen Schwefel ersetzt, so wird ein violettbrauner, bei Anwendung einer Mischung von 9 Teilen Chlorschwefel und 18 Teilen Schwefel dagegen ein orangebrauner Farbstoff gebildet.

Die Menge des Schwefels und des Resorzins kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, ebenso die Temperatur. Bei Erhitzen auf eine 200° wesentlich übersteigende Temperatur entstehen Farbstoffe von etwas stumpferer Nuance.

Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn in obigem Beispiel das Dimethyl-m-aminophenol durch seine Substitutionsprodukte (Dimethylaminophenolkarbonsäure, Chlor- und Thioderivate) sowie durch seine Homologen und Ana-

logen ersetzt wird. So liefert Diäthyl-m-aminophenol Rotbraun, Monomethyl- bzw. -äthyl-m-aminophenol Rotbraun, Methyläthyl-m-aminophenol Rotbraun, Benzylmethyl- und Benzyläthyl-m-aminophenol Rotbraun, Methylen-, Äthylen- und Benzyliden-m-aminophenol rötliches Braun, Methyl- und Äthyl-m-aminokresol rötliches Braun. An Stelle der einfachen Alkyl-m-aminophenole lassen sich auch deren Substitutionsprodukte, wie Karbonsäuren (Patent 50835), sogenannte Glyzinderivate, Äther, Ester, Aminoderivate usw. sowie die durch Kondensation mit Aldehyden in saurer Lösung erhältlichen Methanderivate (vergl. Patent 58955 und französisches Patent 198785) verwenden.

Wird im obigen Beispiel das Resorzin durch dessen Substitutionsprodukte, z. B. Kresorzin, Resorcyssäure, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin, Gerbstoffe, ersetzt, so entstehen ähnliche braune Farbstoffe; dagegen wird bei Ersatz durch 2·7-Dioxy-naphthalin ein violettbrauner Farbstoff und bei Ersatz durch Brenzcatechin, Kreosot, Hydrochinon oder m-Oxybenzoesäure je ein dunkelbrauner Farbstoff erhalten.

An Stelle von Resorzin und seiner Analogen kann auch Thioresorzin (vergl. Ber. XXI, 263) oder die z. B. nach derselben Methode wie Thioresorzin darstellbaren Thioderivate des m-Aminophenols, m-Aminokresols oder des Kresorzins verwendet werden.

Selbstverständlich kann, wenn zur Darstellung dieser Farbstoffe Thioverbindungen gebraucht werden, die zur Ausführung des Verfahrens anzuwendende Menge Schwefel entsprechend reduziert werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß alkylierte m-Aminophenolderivate mit aromatischen Aminen und Phenolen bei Gegenwart von Schwefel bzw. Schwefel abgebenden Substanzen erhitzt werden.

No. 167429. (O. 4665.) Kl. 22d. K. OEHLER IN OFFENBACH A/M.

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen.

Vom 21. Oktober 1904.

Ausgelegt den 28. September 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Diejenigen Schwefelfarbstoffe, deren Ausgangsmaterial metadisubstituierte Derivate (Amine oder Phenole) der Benzolreihe sind, können wegen ihrer geringen färberischen Eigenschaften kein technisches Interesse beanspruchen. Deshalb sind die Patente 107236 und 107729 nicht aufrecht erhalten worden.

Auch in der Patentschrift 114802 findet sich die Bemerkung, daß die oben erwähnten Farbstoffe „nur geringe Intensität“ besitzen.

Das Resultat bleibt dasselbe, wenn die Schmelze mit Gemischen solcher Metadisubstitutionsprodukte ausgeführt wird. So liefert z. B. ein äquimolekulares Gemisch von Resorzin und 2 · 4-Toluyldiamin einen vollständig wertlosen, ganz schwachen, grauen Farbstoff.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß ganz andere äußerst intensive Farbstoffe entstehen, wenn man anstatt Resorzin dessen Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, mit den m-Diaminen der Benzolreihe verschmilzt. Es bilden sich so rötlichbraune Farbstoffe mit schönem Überschein von vorzüglichen Echtheitseigenschaften, welche, soweit eine Beurteilung bei dieser Farbstoffklasse möglich ist, einheitliche Produkte darstellen. Hierfür spricht auch der Umstand, daß mit m-Phenylendiamin ein brauner Farbstoff erhalten wird, während sonst dieser Körper und seine Derivate im Gegensatz zu m-Toluyldiamin mehr schwärzliche bis grünliche Nuancen liefert.

Von den Formaldehydkondensationsprodukten des Resorzins können sowohl das Methylendiresorzin selbst als auch dessen alkalilösliche Polymerisationsprodukte verwendet werden (vergl. Caro, Berichte 25, 947 und Möhlau, Berichte 27, 2888).

In der Patentschrift 135335 sind Farbstoffe beschrieben, zu deren Darstellung zwar auch Methylenkörper verwendet werden, deren Methylengruppe aber direkt an Stickstoff gebunden ist, während die Methylenkörper im vorliegenden Verfahren überhaupt keinen Stickstoff enthalten. Es konnte also aus jenen Angaben kein Schluß auf den Verlauf des hier beschriebenen Schmelzprozesses gezogen werden.

Das Verfahren sei an folgenden Beispielen beschrieben:

Beispiel 1.

23,2 Teile Methylendiresorzin (oder die gleiche Menge alkalilösliches Polymerisations-

produkt) und 10,8 Teile m-Phenylendiamin werden gemischt und bei 100 bis 110° in eine Polysulfidschmelze aus 100 Teilen kristallisiertem Schwefelnatrium, 27 Teilen Schwefel und 40 Teilen Wasser eingetragen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 170° C und erhitzt dann noch 2 Stunden im Backofen auf 200 bis 220° C. Der so erhaltene Farbstoff kann direkt zum Färben benutzt werden. Er löst sich in Wasser leicht mit rötlichbrauner Farbe und wird daraus durch Salzsäure in dunkelbraunen Flocken gefällt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblichbraun. Auf Baumwolle erzeugt der Farbstoff im schwefelnatriumhaltigen Bade braune, catechuartige Nuancen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 23,2 Teilen Methylendiresorzin (oder der gleichen Menge alkalilöslichem Polymerisationsprodukt) und 12,2 Teilen m-Toluyldiamin werden in eine Schmelze aus 100 Teilen Schwefelnatrium, 13,5 Teilen Schwefel und 50 Teilen Wasser bei etwa 100° eingetragen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 170° und erhitzt zum Schluß noch 2 Stunden im Backofen auf 200 bis 220° C. Der so erhaltene Farbstoff ist demjenigen des Beispiels 1 in seinen färberischen und sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich, liefert aber etwas gelblichere Nuancen. Wird die Schmelze mit äquivalenten Mengen Natriumtrisulfid oder Natriumtetrasulfid ausgeführt, so resultieren Farbstoffe von etwas dunklerer Nuance.

Beispiel 3.

An Stelle der Diamine der Benzolreihe können auch die entsprechenden Dinitrokörper verwendet werden, nur muß dann eine größere Menge Schwefelnatrium zugegen sein.

In eine Schmelze aus 150 Teilen Schwefelnatrium, 40 Teilen Schwefel und 100 Teilen Wasser werden 16,8 Teile m-Dinitrobenzol und 23,2 Teile Methylendiresorzin eingetragen, allmählich bis 170° erwärmt und dann noch im Backofen 4 Stunden auf 190 bis 200° C erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff liefert fast die gleiche Nuance wie derjenige des Beispiels 1 und besitzt auch die gleichen guten Echtheitseigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Gemische aus Methylendiresorzin oder dessen alkaliunlöslichen Polymerisationsprodukten und den Diamino- oder Dinitrokörpern der Benzol-

reihe mit Schwefelnatrium und Schwefel verschmilzt.

A. P. 801598 vom 15. Juli 1905, Laska (K. Oehler). Fr. P. 355783 vom 30. Juni 1905. E. P. 13950 vom 6. Juni 1905.

PATENTANMELDUNG T. 9654. KL. 22d. DR. V. TRAUMANN IN WÜRZBURG.**Verfahren zur Darstellung eines braunen auf Baumwolle direkt ziehenden Schwefelfarbstoffes.**

Vom 9. Mai 1904

Zurückgezogen Juni 1905.

Ausgelegt den 16. März 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines braunen auf Baumwolle direkt ziehenden Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man das Einwirkungsprodukt von Dinitrochlorbenzol

Cl : NO₂ : NO₂ (1·2·4) auf das Kondensationsprodukt aus einem Molekul Formaldehyd mit einem Molekul Resorzin mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt.

PATENTANMELDUNG T. 9673. KL. 22d. DR. V. TRAUMANN IN WÜRZBURG.**Verfahren zur Darstellung eines braunen auf Baumwolle direkt ziehenden Schwefelfarbstoffes.**

Zusatz zur Anmeldung K. 9654.

Vom 17. Mai 1904.

Zurückgezogen Juni 1905.

Ausgelegt den 16. März 1905.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Anmeldung T 9654 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines braunen direkt ziehenden Schwefelfarbstoffes, darin bestehend, daß man das dort verwendete Kondensationsprodukt aus einem Mole-

kul Formaldehyd, einem Molekul Anilin und einem Molekul Resorzin durch das aus einem Molekul Formaldehyd, einem Molekul Anilin und einem Molekul Dioxynaphthalin (2·7) erhaltliche ersetzt.

PATENTANMELDUNG T. 9752. KL. 22d.

DR. V. TRAUMANN UND K. KRÄNZLEIN IN WÜRZBURG.

Verfahren zur Darstellung neuer Baumwolle direkt färbender brauner schwefelhaltiger Farbstoffe.

Vom 22. Juni 1904.

Zurückgezogen Mai 1905.

Ausgelegt den 30. Januar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neuer Baumwolle direkt färbender schwefelhaltiger Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Di-

methyl- bzw. Diäthyl-p-aminobenzoesaures Natron mit Schwefel und Schwefelalkali verschmilzt.

PATENTANMELDUNG F. 19945. KL. 8 m.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter flüssiger oder pastenförmiger Schwefelfarbstofflösungen.

Vom 12. März 1905.

Ausgelegt den 9. April 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung konzentrierter flüssiger Schwefelfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus den Schmelzen oder Schwefelungslaugen durch Isolierung gewonnenen Produkte mit Schwefelnatrium in solchen beschränkten Mengen versetzt, daß nach unten eben noch Lösung des Farbstoffes eintritt, daß

nach oben kein Festwerden bei längerem Stehen erfolgt, vielmehr die Linie des Optimums der zweckmäßig im Viskosimeter zu bestimmten Dünnpfässigkeit nicht wesentlich überschritten wird.

Fr. P. 361481 vom 17. Mai 1905. E. P. 9883 vom 10. Mai 1905.

No. 185688. (K. 22833.) KL. 8 m. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
 IN BIEBRICH A/RH.

Verbesserung bei der Nachbehandlung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsperoxyd.

Vom 6. März 1902.

Erlöschten August 1907.

Ausgelegt den 30. März 1903. — Erteilt den 22. April 1907.

Manche Farbstoffe aus der Gruppe der Schwefelfarben bedürfen zu ihrer Entwicklung einer Nachbehandlung mit Wasserstoffsperoxyd. Diese wird in der Weise vorgenommen, daß das Material nach dem Färben gut gespült und hierauf in einem Bade, welches je nach der Tiefe der Färbung 10 bis 20 pCt Wasserstoffsperoxyd auf etwa der zwanzigfachen Wassermenge (die Zahlenangaben beziehen sich auf das Gewicht der zu färbenden Ware) enthält, von kalt bis kochend entwickelt wird. Dem Wasserstoffsperoxyd muß zur Entfaltung seiner Wirkung stets etwas Alkali zugesetzt werden. Es wurde nun gefunden, daß, wenn man dem Entwicklungsbade anstatt Alkali essigsäures Ammon zusetzt, viel lebhaftere und viel intensivere Färbungen erhalten werden, was darauf zurückzuführen ist, daß das Wasserstoffsperoxydbad in Gegenwart von essigsaurem Ammon viel haltbarer ist als in Gegenwart von Alkalien.

An dem sonstigen Verfahren der Entwicklung wird hierdurch nichts geändert.

Beispiel:

10 kg Baumwolle, die mit dem in der französischen Patentschrift 314570 beschriebenen Farbstoff oder mit Immedialblau C gefärbt worden ist, wird gespült und in ein lauwarmes Bad gebracht, welches auf 180 bis 200 l Wasser, 1 kg Wasserstoffsperoxydlösung und 300 g essigsäures Ammon 12° Bé. enthält. Das Bad wird unter Umziehen der Baumwolle allmählich zum Kochen gebracht und etwa eine Viertelstunde bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf wird gewaschen und geseift. Man erzielt dadurch ein volles Blau.

Patent-Anspruch:

Bei dem Verfahren der Entwicklung von Schwefelfarbstoffen mit Wasserstoffsperoxyd die Anwendung eines Zusatzes von essigsaurem Ammon zu dem Entwicklungsbade.

PATENTANMELDUNG G. 18738. KL. 8 m.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zum Entwickeln von Sulfinfarbstoffen auf der Faser.

Vom 12. November 1900.

Zurückgezogen Mai 1905.

Ausgelegt den 28. November 1904.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Entwicklung von mit Sulfinfarbstoffen gefärbten Fasern, darin bestehend,

daß dieselben mit unterchlorigsauren Salzen in Gegenwart von Alkalien behandelt werden.

No. 175077. (A. 12321.) KL. 8 m. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren zum Nuancieren von Schwefelfarbstoffen.

Vom 26. August 1905.

Ausgelegt den 23. November 1905. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Es ist allgemein bekannt, daß beim Färben von bunten Schwefelfarbstoffen das Nuancieren und das scharfe Abmustern stets mit Schwierigkeiten verknüpft ist, die man bis jetzt durch Übersetzen teils mit basischen, teils mit substantiven Farbstoffen zu überwinden suchte. Die basischen Farben haben aber den großen Nachteil, zu rasch und infolgedessen unegal aufzugehen und ermangeln auch der Licht- und Waschechtheit, beides Fehler, welche auch den substantiven Farben anhaften und infolgedessen auch ihre Verwendung in vielen Fällen ausschließen; ein weiterer empfindlicher Nachteil der Verwendung basischer Farbstoffe zum Übersetzen von Schwefelfarbstoffen besteht in der mangelhaften Reibecktheit.

Es wurde nun gefunden, daß sich die bisher hauptsächlich nur in der Wollechtfärberei verwendeten Chromfarbstoffe in vorzüglicher Weise zum Nuancieren und Überfärben von Schwefelfarben eignen, und zwar durch Ausnutzung des durch die Nachbehandlung der Schwefelfarben in der Ware fixierten Chroms; man erhält auf diese Weise sehr egale, je nach der richtigen Auswahl von Schwefelfarbstoff und Chromfarbstoff gut licht- und im Vergleich zu dem bekannten Verfahren auch waschechte Töne, welche gleichzeitig völlig reibeck sind. In bezug auf das Mengenverhältnis zwischen Schwefelfarbstoff und Chromfarbstoff ist zu bemerken, daß die besten Ergebnisse, was Echtheit anlangt, erzielt werden, wenn man den Schwefelfarbstoff mit 0,2 bis 0,5 pCt Chromfarbstoff überfärbt; doch ist man selbstverständlich

nicht an diese Verhältnisse gebunden. Beim Überfärben kann man zwei Wege einschlagen, entweder gibt man den Chromfarbstoff direkt in das heiße Chrombad, oder man nimmt das Übersetzen nach dem Chromieren in einem frischen Bade bei etwa 30° bis 50° C vor.

Die Art des Arbeitens wird in folgendem Beispiel veranschaulicht:

100 kg Baumwollgarn werden unter Zusatz von 5 kg kristallisiertem Schwefelnatrium, 5 kg kalzinierter Soda, 40 g kalzinierter Glaubersalz pro Liter Bad mit 10 kg Eklipsbraun B, eine Stunde bei etwa 90° C ausgefärbt, gespült und auf einem frischen Bade bei etwa 90° C 1/2 Stunde mit 2 kg Chromkali, 2 kg Kupfervitriol, 3 kg Essigsäure nachbehandelt.

Hierauf wird gespült und die so grundierte Baumwolle auf einem frischen Bade mit Eriochromrot B übersetzt, was in der Weise geschieht, daß man einer neuen Färbeflotte 200 bis 500 g Eriochromrot B (bezw. die nötige Farbstoffmenge) gut gelöst zusetzt, mit der grundierten Baumwolle einget, 1/4 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur darin umzieht und alsdann bis auf 50° C wärmt, spült und trocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Nuancieren von Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Färbungen derselben nach dem Kupfern und Chromieren mit Chromfarbstoffen übersetzt.

No. 173685. (F. 20020.) KL. 8m. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zum Färben pflanzlicher wie tierischer Textilmaterialien mit Schwefelfarbstoffen.

Vom 31. März 1905.

Ausgelegt den 19. März 1906. — Erteilt den 11. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß beim Färben mit Schwefelfarbstoffen in Gegenwart von Salzen reduzierend wirkender organischer Säuren, wie Ameisensäure, Milchsäure usw., die Affinität der Farbstoffe zur Faser in auffälliger Weise erhöht wird. Zugleich stellte sich heraus, daß die oben erwähnten Substanzen auch die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf die tierische Faser aufheben, so daß es mit Hilfe dieser Salze möglich geworden ist, auch gemischte Gewebe, wie Halbwole und Halbseide, gleichmäßig mit Hilfe von Schwefelfarben anzufärben, ohne daß hierdurch die Festigkeit des Gewebes leidet.

Von dem in der britischen Patentschrift 24697/1901, zum Färben von Halbwole mit Hilfe von Schwefelfarben und Glukose beschriebenen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende in seinen Wirkungen wesentlich dadurch, daß dabei die Wollfaser weniger stark angegriffen wird.

Im Verfahren der britischen Patentschrift 6499/1902 geschieht der Zusatz von ameisen-saurem Natrium zur Druckpaste eines vorher von Schwefelalkali befreiten Schwefelfarbstoffes zu dem Zwecke, die Paste haltbar zu machen. Schwefelalkali bildet sich dann erst wieder beim Dämpfen, wobei gleichzeitig das Reduktionsmittel zerstört wird, während bei dem vorliegenden Verfahren die gewünschte Wirkung gerade durch eine vereinte Wirkung von Schwefelalkali und von Salzen reduzierend wirkender organischer Säuren hervorgerufen wird.

Beispiel 1.

Man löst 1,6 kg Katigenschwarz TG extra mit 2,4 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in Wasser auf und setzt diese Lösung dem Färbepade (200 l Wasser) zu, setzt 4 kg Kochsalz nach und gibt hierzu noch eine

Lösung von 0,6 kg kalzinierter Soda und 1,2 kg technische Milchsäure. Hierauf geht man mit 10 kg Halbwole bei etwa 60° ein, färbt bei dieser Temperatur eine Stunde lang und färbt dann zweckmäßig zuerst in Wasser und dann in schwachem Essigsäurebade. Man kann die Wollfaser noch in üblicher Weise durch Übersetzen auf frischem Bade mit einem sauren Wollschwarz auf Nuance bringen.

Ersetzt man im obigen Beispiel die Halbwole durch Halbseide, so ist es zweckmäßig, bei 90° zu färben.

Beispiel 2.

Man löst 1 kg Katigendunkelblau R extra mit 2 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in Wasser auf und setzt diese Lösung dem Färbepade (200 l Wasser) zu, setzt 4 kg Kochsalz nach und gibt hierzu noch eine Lösung von 0,1 kg kalzinierter Soda und 0,4 kg 90-prozentiger Ameisensäure. Hierauf geht man mit 10 kg Chappseide ein, färbt bei 90° eine Stunde lang aus und verfährt dann weiter wie in Beispiel 1 beschrieben.

Man verfährt in analoger Weise bei Verwendung anderer Schwefelfarben, anderer Textilstoffe oder anderer Salze reduzierend wirkender organischer Säuren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben pflanzlicher wie tierischer Textilmaterialien mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben in Gegenwart von Salzen reduzierend wirkender organischer Säuren, wie Ameisensäure, Milchsäure u. dgl., vornimmt.

Fr. P. 363028 vom 6. Februar 1906.

No. 159691. (C. 10890.) Kl. 8 m.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Färben von Leder mit direkt färbenden Schwefelfarbstoffen.

Vom 18. Juni 1902.

Ausgelegt den 18. Dezember 1902. — Erteilt den 6. März 1905.

Die Beobachtung, daß die tierische Faser durch die Gegenwart von Glykose oder Tannin vor der zerstörenden Einwirkung des Schwefelnatriums geschützt wird, hat sich auch bei Versuchen mit schwedischem Glacéleder, Sämischeder und Chromleder bestätigt. Während nämlich bei den Versuchen, diese Ledersorten mit Schwefelfarbstoffen, die mittelst Schwefelnatrium gelöst sind, zu färben, das Leder so hart und blechig wird, daß seine weitere Bearbeitung ausgeschlossen ist, behält es seine Fülle und Weichheit, wenn der genannten Farbstofflösung Glykose oder Tannin zugesetzt wird. Diese Beobachtung ist insofern von großem Werte, als es Färbungen auf genannten Ledersorten, welche allen Ansprüchen an Licht- und sonstigen Echtheitseigenschaften genügen, bisher noch nicht gibt und diese Lücke durch Anwendung der Schwefelfarbstoffe ausgefüllt wird. Die Ausführung des Verfahrens ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Beispiel 1.**Schwedisches Glacéleder.**

Das Leder wird auf der Tafel mit folgender Farbstofflösung so lange gebürstet, bis es intensiv schwarz erscheint: 50 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium kristallisiert, 15 g Tannin, 20 g Türkischrotöl auf 1 l Wasser.

Nach dem Färben wird das Leder gespült und dann nach Belieben entweder unmittelbar getrocknet oder zuvor mittelst Säure oder mittelst Chromkali, Chromalaun, Kupfervitriol oder einem Gemisch dieser Stoffe aviviert.

Beispiel 2.**Sämischeder.**

Das Leder wird im Walkfaß gefärbt mit: 10 g Immedialkatechu G, 5 g Schwefelnatrium kristallisiert, 5 g Tannin, 5 g Türkischrotöl auf 1 l Wasser.

Nach dem Färben wird das Leder gespült und entweder unmittelbar getrocknet oder wie im Beispiel 1 angegeben aviviert.

Beispiel 3.**Chromkalbleder.**

Das Leder wird im Walkfaß grundiert mit: 0,2 pCt Immedialschwarz V extra, 0,6 pCt Immedialdirektblau B, 0,9 pCt Schwefelnatrium kristallisiert, 1,0 pCt Glykose, 0,6 pCt Türkischrotöl vom Gewicht des Leders und dann auf der Narbenseite überbürstet mit: 50 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium kristallisiert, 30 g Glykose, 20 g Türkischrotöl auf 1 l Wasser.

Nach dem Färben wird das Leder gespült, event. wie im Beispiel 1 aviviert und schließlich in üblicher Weise fertiggestellt.

In analoger Weise lassen sich auch die anderen Schwefelfarbstoffe verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Chromleder, Sämischeder und schwedischem Glacéleder mit direkt färbenden Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man den Schwefelalkali enthaltenden Farbbädern Glykose oder Tannin zusetzt.

Fr. P. 322605 vom 28. Juni 1902.

No. 161744. (C. 11587.) Kl. 8 m.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen.*Zusatz zum Patente 159691 vom 18. Juni 1902.*

Vom 24. März 1903.

Ausgelegt den 22. Juni 1903. — Erteilt den 29. Mai 1905.

In der Patentschrift 159691 wurde ein Verfahren beschrieben, um Leder mit sogenannten Schwefel- oder Sulfinfarben unter Zu-

satz von Tannin zu färben. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß an Stelle des reinen Tannins vorteilhaft andere pflanzliche

Stoffe verwendet werden können, welche infolge ihres Tanningehaltes eine gerbende Wirkung auf die animalische Hautsubstanz äußern, und die zugleich selbst färbende Eigenschaften besitzen. Insbesondere kommen hierfür die Extrakte der Eichen-, Fichten-, Mimosenrinden, ferner Quebracho, Blauholz, Gelbholz, Dividivi, Myrabolanen, Kreuzbeeren, Sumach, Gambir, Katechu, Terra japonica in Betracht. Durch Anwendung dieser Substanzen lassen sich neben den in der Patentschrift 159691 namhaft gemachten Resultaten eine außerordentlich große Zahl von Farbtönen in jeder gewünschten Echtheit erzielen. Es genügt, die betreffenden Extrakte zum Färbebade zuzusetzen, daß den anzuwendenden Schwefelfarbstoff und Schwefelalkali enthält. Die Farblösung kann entweder mit der Bürste aufgetragen oder im Walkfaß verwendet werden.

Die Ausführung des Verfahrens ergibt sich aus folgenden Beispielen.

Beispiel 1.

Schwarz auf Chromkalbleder, im Walkfaß gefärbt. 100 kg Leder werden eine Stunde lang bei 40° C gefärbt mit 2,5 kg Immedialschwarz NB, 1,250 kg Schwefelnatrium, 1,250 kg Türkischrotöl, 0,8 bis 1 kg Quebrachoextrakt (40 pCt gerb. Substanz), 50 l Wasser.

Beispiel 2.

Schwarz auf Chromziegenleder, mit der Bürste gefärbt. Eine Lösung von 40 g Immedialschwarz V extra, 20 g Schwefelnatrium,

20 g Türkischrotöl, 3 bis 5 g Gambir, 1 l Wasser. Wird ein- bis zweimal aufgebürstet.

Beispiel 3.

Schwarz auf Chromkalbleder, mit der Bürste gefärbt. Eine Lösung von 40 g Immedialschwarz NN konzentriert, 30 g Schwefelnatrium, 20 g Türkischrotöl, 4 g Blauholzextrakt (fest), 1 l Wasser.

Beispiel 4.

Braun auf Sämischleder, im Bade gefärbt. 100 kg Leder werden gefärbt mit 1,8 bis 2 kg Immedialbraun G, 1 kg Schwefelnatrium, 0,50 kg Türkischrotöl, 0,5 bis 0,75 kg Sumachextrakt (26 bis 28° B_é), 50 l Wasser.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des Verfahrens der Patentschrift 159691 zum Färben von Leder mit direkt färbenden Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß hier an Stelle von Tannin andere pflanzliche Körper von gerbenden Eigenschaften verwendet werden, wie insbesondere die Extrakte der Eichen-, Fichten-, Mimosenrinden, von Quebracho, Blauholz, Gelbholz, Dividivi, Myrabolanen, Kreuzbeeren, Sumach, Gambir, Katechu, Terra japonica.

Fr. P. 322605, Zusatz vom 30. Mai 1903.

No. 161775. (C. 11588.) Kl. 8m.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Färben von Leder mit Schwefelfarbstoffen.

Zusatz zum Patente 159691 vom 18. Juni 1902.

Vom 24. März 1903.

Ausgelegt den 22. Juni 1903. — Erteilt den 29. Mai 1905.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die in dem Verfahren der Patentschrift 159691 verwendete Glykose durch andere Aldehyde der Fettreihe ersetzt werden kann. So zeigt z. B. Formaldehyd eine ganz analoge schützende Wirkung gegen den Einfluß des Schwefelalkalis auf die Ledersubstanz. Die Verwendung von Formaldehyd ist namentlich bei Ledersorten, wie Chromziegenleder oder Sämischleder, vorteilhaft. Die Formaldehydlösung wird dem Färbebade hinzugefügt und dann aufgebürstet, oder es wird im Walkfaß gefärbt.

Beispiel 1.

Schwarz auf Chromziegenleder, im Walkfaß gefärbt. 100 kg Leder werden 1 Stunde lang bei 40° C gefärbt mit 2 bis 2,5 kg Immedialschwarz NB, 1,25 kg Schwefelnatrium, 1,25 kg Türkischrotöl, 0,25 kg Formaldehyd (etwa 40 pCt), 40 l Wasser.

Beispiel 2.

Schwarz auf Sämischleder, aufgebürstet. 60 g Immedialschwarz NF, 25 g Schwefel-

natrium, 10 g Türkischrotöl, 5 g Formaldehyd (40 pCt.)

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des Verfahrens der Patentschrift 159691 zum Färben von Leder

mit Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man dem Färbepfand statt Glykose Formaldehyd zusetzt.

Fr. P. 322605, Zusatz vom 24. Oktober 1903.

No. 163621. (C. 12830.) Kl. 8 m.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfinfarbstoffen.

Vom 18. Juni 1904.

Ausgelegt den 8. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich die sogenannten Sulfin- oder Schwefelfarbstoffe auf Leder mit Hilfe der Verbindung von Formaldehyd und hydroschwefliger Säure, welche die Handelsbezeichnung Hyraldit führt, fixieren lassen, und daß bei Anwendung dieses Färbemittels keinerlei Veränderung der Leder-substanz eintritt.

Die Verfahren der britischen Patente 24697/01 und 7954/03, welche auf der Anwendung gewisser schützender Zusätze (Glykose, Formaldehyd) beim Färben von Leder im Schwefelalkalibade beruhen, sind also völlig verschieden von dem vorliegenden, bei dem die Verwendung von Schwefelalkali vermieden wird. Hierin liegt namentlich insofern ein wesentlicher Fortschritt, als jene älteren Verfahren nur für Chrom- und Sämischleder praktisch verwendbar sind, während das Verfahren der vorliegenden Erfindung sich für Leder jeder Gerbung, z. B. auch für lohbares und Glacéleder eignet. In der Praxis können die verschiedenen Gerbungen nicht scharf auseinandergehalten werden, z. B. wird chrombares Leder oft mit Gerbstoffen nachbehandelt, und daß neue Verfahren ermöglicht, auch solche Lederarten zu färben, was im Schwefelalkalibade nicht möglich war.

Die Patentschrift 146797 bezieht sich ausschließlich auf das Färben vegetabilischer Faser mit der Hydrosulfitküpe der Schwefelfarbstoffe, eine Methode, die auf Leder nicht angewendet werden kann. Die Wirkung des Hydrosulfits und des Hyraldits ist in diesem Falle völlig verschieden. Bei Anwendung des Hydrosulfits findet keine genügende Fixierung statt.

Die Ausführung ist äußerst einfach, wie sich aus folgenden Beispielen ergibt:

Beispiel 1.

Färbung mit der Bürste.

450 g Immedialschwarz V extra, 200 bis 300 g Hyraldit A werden in 10 l Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf 30 bis 50° (je nach der Gerbung) einmal kräftig auf das Leder aufgebürstet. Die Farbe erscheint erst dunkelgrün und wird in wenigen Minuten schwarz.

Beispiel 2.

Färbung im Walkfaß.

0,5 pCt — vom Gewicht des Leders — Immedialschwarz V extra, 0,25 bis 0,35 pCt — vom Gewicht des Leders — Hyraldit A werden heiß gelöst und mit der erforderlichen Menge kalten oder lauwarmen Wassers verdünnt. In dieser Lösung wird das Leder 20 bis 30 Minuten gewalkt. Hierdurch erhält man die beispielsweise für Chromleder beliebte blaue Durchfärbung und kann dann die Narben durch Färben nach Beispiel 1 schwärzen.

Um die Waschechtheit und Tiefe der Färbung zu steigern, kann eine Nachbehandlung mit Chromkali, Chromalaun, Kupfervitriol oder einem Gemisch derselben vorgenommen werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Leder mit Sulfin(Schwefel-)farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel dieser Farbstoffe die Formaldehydverbindung der hydroschwefligen Säure (Hyraldit) benutzt.

No. 186689. (Sch. 24471.) KL. 8m. DR. CARL SCHWALBE IN DARMSTADT.

Verfahren zur Herstellung licht- und wasserechter Papierfärbungen.

Vom 15. Oktober 1905.

Ausgelegt den 29. November 1906. — Erteilt den 21. Mai 1907.

Die sehr licht- und wasserechten Schwefelfarben sind in der Papierfärberei bislang nur im Holländer verwendet worden. Sie haben sich jedoch wegen der lästigen schwefelnatriumhaltigen Abwässer nur wenig einzuführen vermocht. Bei direkter Färbung des fertigen Papiers mit Schwefelfarben war, besonders ohne Auswaschen — eine Operation, die wiederum lästige Abwässer ergibt — eine Vermürbung des Papiers durch das Schwefelnatrium, ferner eine Schädigung etwa aufgedruckter Metalle, insbesondere Bleifarben, durch Schwärzung zu befürchten. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß beim Färben des Papiers mit Schwefelfarben selbst ohne Auswaschen das Papier auch nach langem Lagern irgendwelche Festigkeitsverminderung nicht erfährt, und daß Metallfarben beim Aufdruck auf einen Schwefelfarbenuntergrund in keiner Weise geschädigt werden. Die mittelst Schwefelfarben gefärbten Papiere zeichnen sich im Gegensatz zu den mit Anilinfarben gefärbten Papieren neben großer Lichtbeständigkeit durch ihre hervorragende Wasserechtheit aus. Zur Färbung wendet man etwa 1 bis 4% Lösungen der Schwefelfarben an. Der Schwefelnatriumzusatz richtet sich nach der Natur des Schwefelfarbstoffes. Die Färbungen

können mit Hilfe der gebräuchlichen Färbemaschinen bewerkstelligt werden, sei es, daß glatte Speisewalzen oder Bürstwalzen aus Pflanzenfaser verwendet werden oder die Papierbahn durch den Farbtrog geleitet wird, wenn nur durch ein Quetschwalzenpaar für eine Entfernung des Farbstoffüberschusses gesorgt wird.

Beispiel:

Man löst 2 kg Immedialolive 3 G unter Zusatz von 2 kg kristallisiertem Schwefelnatrium in 100 l Wasser auf und färbt mit der Lösung die Papierbahn nach einer der erwähnten Methoden. Nach dem Trocknen kann mit beliebigen Metallfarben, z. B. Eosinbleilack, bedruckt werden, ohne daß die Metallfarbe sich schwärzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung licht- und wasserechter gefärbter Papiere, darin bestehend, daß man die Papierbahn mit einer Schwefelfarben neben Schwefelnatrium enthaltenden Farbstofffotte färbt.

PATENTANMELDUNG A. 10154. KL. 22f.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Farblacken aus blauen bzw. blauroten, zu nur schwach gefärbten Leukoverbindungen leicht reduzierbaren Schwefelfarbstoffen.

Vom 12. Juli 1903.

Versagt Juni 1907.

Ausgelegt den 19. Januar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Farblacken aus blauen bzw. blauroten, zu nur schwach gefärbten Leukoverbindungen leicht reduzierbaren Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man zu der schwefelalkalischen Lösung des Farbstoffes die Lösung eines Salzes

solcher Metalle hinzufügt, welche keine gefärbten Schwefelverbindungen liefern, und durch den Luftsauerstoff oder analog wirkende Oxydationsmittel die Fällung des Farbstoffes vornimmt unter Hinzufügung oder gleichzeitiger Bildung eines geeigneten Substrats.

PATENTANMELDUNG F. 18748. KL. 8 n.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zum Drucken und Klotzen von Schwefelfarbstoffen.

Vom 10. April 1904.

Ausgelegt den 28. September 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken und Klotzen von Schwefelfarbstoffen auf vegetabilischen Fasern, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Ver-

wendung der Hydrosulfitaldehydverbindungen und starker Ätzalkalien mit oder ohne Zusatz von Sulfiten, Bisulfiten resp. der darin wirksamen schwefligen Säure.

PATENTANMELDUNG F. 20262. KL. 8 n.
 FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zum Klotzen pflanzlichen Materials mit schwarzen Schwefelfarbstoffen.

Vom 28. Mai 1905.

Ausgelegt den 19. Juli 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Klotzen pflanzlichen Materials mit schwarzen Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem in üblicher Weise

mittels Schwefelnatrium und Schwefelfarbstoff hergestellten Klotzbade starke, aber noch nicht merzerisierend wirkende Natronlauge zugesetzt wird.

PATENTANMELDUNG C. 13799. KL. 8 n.
 LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

Vom 15. Juli 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einer Mischung aus Natriumhydrosulfit und

Glyzerin auf die Faser gedruckt und dann wie üblich dem Dämpfprozeß unterworfen werden.

Fr. P. 361742 vom 2. September 1905.

No. 168598. (C. 12601.) KL. 8 n.
 LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Pflatschen oder Drucken von Sulfifarben auf pflanzlichen Fasern.

Vom 26. März 1904.

Ausgelegt den 30. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Die Anwendung von Sulfifarben in der Druckerei bietet bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten, deren Überwindung schon häufig versucht worden ist. Besonders war man bestrebt, Mittel zu finden, um die Gegenwart des zum Lösen der Farbstoffe notwendigen

Schwefelalkalis in der Druckmasse zu vermeiden, da es die Druckwalzen angreift und selbst rasch zersetzt wird. Aber keine der bisher bekannten Methoden (z. B. Ersatz des Schwefelalkalis durch Natronlauge und Traubenzucker usw.) hatte praktischen Erfolg. Es

wurde nun gefunden, daß es Verbindungen gibt, die Schwefelalkalien in einer bei gewöhnlicher Temperatur unwirksamen Form enthalten, und daß man die Schwefelalkalien daraus bei höherer Temperatur vorteilhaft unter Mitwirkung gewisser Zusätze wieder regenerieren kann. Auf diese Weise gelingt es, das Schwefelalkali erst beim Dämpfprozeß zur Wirkung zu bringen. Jene Verbindungen sind Körper, die bei Einwirkung von Formaldehyd auf Schwefelalkalien nach dem Verfahren des Patentes 164506 entstehen. Man kann sie entweder für sich darstellen und der Druckmasse zusetzen, oder man kann derart verfahren, daß man den betreffenden Farbstoff zuerst in Schwefelnatrium löst, dann letzteres an Formaldehyd bindet, wobei der Farbstoff fein verteilt ausfällt. Zur Rückbildung des Schwefelalkalis wird dann gedämpft, am besten unter Zusatz von Lauge, Soda, Hydrosulfit oder von Ammoniaksalzen. Nach dem Dämpfen ist zur Verbesserung der Fixierung mitunter eine Passage durch verdünntes Bichromatbad von Nutzen.

Die Verwendbarkeit solcher Verbindungen für den Druck war nicht vorauszusehen, da man nicht wissen konnte, ob sie unter solchen Bedingungen, wie sie im Zeugdruck zur Anwendung kommen, Schwefelnatrium abspalten. Ferner wäre es sehr wohl möglich gewesen, daß der bei der Zersetzung frei werdende Formaldehyd bezw. die hieraus entstehenden Derivate auf den Verlauf des Druckverfahrens störend wirkten, zumal es sich nicht um kleine Mengen Formaldehyd handelt, sondern auf 1 Molekul Farbstoff mehrere Moleküle frei werden.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

100 kg Immedialdirektblau B werden zusammen mit der aus 100 kg Schwefelnatrium und 200 kg 35 prozentiger Formaldehydlösung erhaltenen Verbindung in einer wäßrigen Lösung von 200 kg Pottasche und 25 kg Kaliumsulfid 25° Bé. verteilt und die zur richtigen Konsistenz erforderliche Menge Verdickung hinzugefügt. Die Druckmasse wird mit Kupferwalzen auf den Stoff aufgedruckt und dieser dann im Dämpfer oder Mather-Platt gedämpft. Hierauf wird einige Minuten in einer schwach sauren verdünnten Bichromatlösung umgezogen, gespült und getrocknet.

Beispiel 2.

100 kg Immedialschwarz NNR konzentriert werden mit 100 kg Schwefelnatrium heiß gelöst und so lange Formaldehydlösung zugegeben, bis kein Schwefelalkali mehr nachweisbar ist; man filtriert dann den aus dem Farbstoff und der Aldehydsulfitverbindung bestehenden Niederschlag ab, teigt mit 100 kg Natronlauge 40° Bé., 25 kg Kaliumsulfid 25° und der erforderlichen Verdickung an, druckt und macht fertig wie im Beispiel 1 angegeben.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Pflatschen oder Drucken von Sulfifarben auf pflanzlichen Fasern (Stoff, Garne, Ketten, Vorgespinst usw.), dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Druckpaste das Schwefelalkali in Form der unwirksamen und beständigen Formaldehydverbindung des Patentes 164506 verwendet wird.

No. 184200. (C. 10755.) Kl. 8 n. CHEMISCHE FABRIKEN FORM. WEILER-TER MEER
IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

Vom 29. April 1902.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 18. März 1907.

Die Verwendung der Schwefelfarbstoffe für Druck ist bis jetzt sehr beschränkt, einerseits dadurch, daß bei tiefen Tönen die Kupferwalzen durch das zum Lösen nötige Schwefelalkali stark angegriffen werden, andererseits dadurch, daß beim Drucken ohne Schwefelalkali nur helle Töne erzielt werden konnten. Man suchte diesem Übelstande dadurch abzuweichen, daß man an Stelle des Schwefelnatriums

schweflige oder unterschwefligsaure Salze und Ätzalkalien als Lösungsmittel verwendete oder die Kupferwalzen vernickelte. Vorliegendes Verfahren hilft diesem Übelstande in höchst einfacher Weise dadurch ab, daß die Bildung des zur Lösung des Farbstoffes notwendigen Schwefelalkalis erst während des Dämpfprozesses erfolgt. Es wird dies dadurch erreicht, daß man der Verdickung die nötige Menge Schwefel

in fein verteilter Form, normale kohlen-saure Alkalien oder Ätzalkalien, sowie den gereinigten bzw. schwefelalkalifreien Farbstoff be-mischt. Das Schwefelalkali kann zum Beispiel durch Behandlung des Farbstoffes mit Säuren oder durch Einleiten von Luft entfernt werden. Schwefelfarbstoffe, welche in dieser Weise hergestellt sind, enthalten schon eine bestimmte Menge des Schwefels, infolgedessen kann die Menge des Schwefels, welche der Druckpaste zuzusetzen ist, entsprechend verringert, oder es kann der Schwefel ganz herausgelassen werden. Der Schwefel tritt natürlich erst bei höherer Temperatur mit dem Alkali in Reaktion, die Herstellung der Paste erfolgt deshalb zweckmäßig bei möglichst niedriger Temperatur. In der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1903, Seite 36, wird angegeben, daß aus Natronlauge und Schwefel auch in der Kälte stets Schwefelnatrium entsteht. Die Schwefelalkalibildung beginnt jedoch erst nach einer gewissen Zeitdauer, welche nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration abhängig ist, und kann infolgedessen bei dem vorliegenden Druckverfahren durch Einhaltung von bestimmten Bedingungen vermieden werden.

Um hellere Töne herzustellen, benutzt man z. B. eine Druckfarbe, welche 1,5 bis 2 pCt NaOH enthält. Sie hält sich bei Zimmertemperatur ohne weiteres einige Tage. Für dunkle Töne muß die Menge der Natronlauge entsprechend erhöht werden. Es kommen hier bis zu 10 pCt NaOH und darüber zur Anwendung. In diesem Falle ist die Haltbarkeit der Druckfarbe bezüglich der Bildung von Schwefelalkali naturgemäß eine kürzere, jedoch für die Praxis vollkommen genügend. Auch kann man sie noch erhöhen durch Zusatz von Metallsalzen, wie Natriumsulfid, Kupfervitriol, Bleiacetat usw., sowie durch Erniedrigung der Temperatur. Man verfährt deshalb am besten in der Weise, daß man Farbstoff, Schwefel und Verdickungsmittel eventuell durch Erwärmen innig miteinander vermischt und nach dem Abkühlen, kurz vor dem Drucken, die kalte Alkalilösung von 10 bis 20 pCt zugibt. Die Kupferwalzen werden hierbei in keiner Weise angegriffen. Es ist durch dieses einfache Verfahren möglich, die gesamte Klasse der Schwefelfarbstoffe für Druckereizwecke in ausgedehntem Maße zu verwenden.

Die Verwendung der normalen Karbonate und Ätzalkalien bedeutet gegenüber dem Verfahren des Patentes 148964, nach welchem Bikarbonate benutzt werden, einen wesentlichen technischen Fortschritt. Die Vorzüge des vorliegenden Verfahrens bestehen in der Erzielung eines volleren echten Druckes bei wesentlich kürzerer Dämpfungsdauer und niedrigeren Herstellungskosten.

Friedlaender. VIII.

Beispiel 1.

Auronal-schwarz B gereinigt . . .	10,0	Teile
Schwefel präzipit.	2,5	"
Kaliumkarbonat	15,0	"
Tragantschleim 1:20	50,0	"
Gummilösung 1:1	10,0	"
Wasser	12,5	"
	<hr/>	
	100,0	Teile.

Beispiel 2.

Auronal-druckschwarzpaste 4 B .	20	Teile
Soda kalz.	12	"
Gebrannte Stärke	28	"
Wasser	40	"
	<hr/>	
	100	Teile.

Beispiel 3.

Auronal-druckbraunpaste	20,0	Teile
Ätznatron	11,9	"
British gum	23,1	"
Wasser	45,0	"
	<hr/>	
	100,0	Teile.

Beispiel 4.

Katigenindigo B	10,0	Teile
Schwefelblumen	2,2	"
Tragantschleim 1:20	60,8	"
Gummiwasser	2,0	"
Kaliumkarbonat	10,0	"
Wasser	15,0	"
	<hr/>	
	100,0	Teile.

Die schwefelhaltige Farbstoffpaste wird mit dem Verdickungsmittel und dem Alkali unter Zusatz von Wasser angeteigt, passiert und aufgedruckt. Nach dem Trocknen wird $\frac{1}{2}$ Stunde bei 0 bis $\frac{1}{4}$ Atm. Dampfdruck mit möglichst luftfreiem Dampf gedämpft, gut gewaschen und, wenn nötig, geseift.

Natürlich können auch andere als die oben erwähnten Mengenverhältnisse angewendet werden, auch können Salze, z. B. Kupfer- oder Chromsalze, schweflige oder unterschweflige Salze der Paste zugefügt werden, ohne jedoch das Wesentliche des Verfahrens zu beeinflussen, nämlich: die zur Lösung des Farbstoffes erforderliche Menge des Schwefelalkalis erst beim Dämpfen entstehen zu lassen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man den schwefelalkalifreien Farbstoff mit normalen kohlen-sauren Alkalien oder Ätzalkalien und einem geeigneten Verdickungsmittel mit oder, falls der Farbstoff selbst genügende Mengen freien Schwefels enthält, ohne weiteren Zusatz von fein verteiltem Schwefel aufdruckt und den Farbstoff durch Dämpfen entwickelt.

No. 192593. (C. 11057.) Kl. 8 n. CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER
IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

Zusatz zum Patente 184200 vom 29. April 1902.

Vom 17. August 1902.

Ausgelegt den 8. Januar 1906. — Erteilt den 21. Oktober 1907.

Das Patent 184200 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelfarbstoffdruckpasten mit Hilfe von kohlensaurer und ätzenden Alkalien. Wie gefunden wurde, können an deren Stelle auch Alkalisilikate mit gutem Erfolg verwendet werden.

Beispiel:

Auronalschwarz gereinigt 10 Teile, Schwefelblumen 2,0 Teile, Glycerin 2,0 Teile, British gum (1 : 1) 51 Teile, Natriumsilikat 20 Teile, Wasser 15 Teile. Auronalschwarz, Schwefel,

Glycerin, British gum werden gut vermischt und zum Schluß das in Wasser gelöste Natriumsilikat zugefügt. Nach dem Aufdrucken wird getrocknet, $\frac{1}{2}$ Stunde bei $\frac{1}{2}$ Atm. gedämpft, gewaschen und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle von Ätzalkalien oder deren Karbonaten Alkalisilikate in dem Verfahren des Hauptpatentes verwendet.

PATENTANMELDUNG C. 10881. Kl. 8 n.
CHEMISCHE FABRIKEN VORM. WEILER-TER MEER IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen.

Zusatz zum Patente 184200.

Vom 13. Juni 1902.

Ausgelegt den 3. August 1905.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen auf Textilfasern, darin

bestehend, daß man der gemäß dem Verfahren des D. R. P. 184200 zusammengesetzten Druckpaste Glycerin zusetzt.

Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung. Färbe- und Druckverfahren.

Die Zahl der Farbstoffe, die sich nicht in eine der früheren Gruppen einreihen lassen, ist naturgemäß eine geringe — ebenso wie ihre technische Bedeutung. Die aus nitrierten Petroleumfraktionen durch Alkali erhältlichen Farbstoffe des D. R. P. 159428 besitzen eine sehr geringe Färbekraft und sind bei den heutigen Anforderungen kaum brauchbarer als früher dargestellte Produkte ähnlichen Ursprungs (vergl. D. R. P. 84626 B. IV, S. 1063).

Auf die Versuche, Haematoxylin resp. Blauholzextrakte in verschiedene zum Färben angeblich besser geeignete Produkte überzuführen (D. R. P. 166087, 162012, 162726) sei hier nur hingewiesen, desgleichen auf einige Modifikationen in der Verwendung von Blauholz zum Schwarzfärben (D. R. P. 173332, 171864, 172662).

Unter den auf der Faser erzeugten Farbstoffen spielt das Anilinschwarz (neben p-Nitranilinrot und analogen Azofarbstoffen) noch immer die erste Rolle. Das Problem, dasselbe statt auf pflanzlichen auch auf tierischen Fasern (Seide, Wolle, Halb- wolle) zu erzeugen, ist schon wiederholt bearbeitet worden und wird auch in einigen der neueren Patente wieder behandelt (vergl. D. R. P. 161263, 170228, 171351, 175451, 181174). Es ist zweifellos lösbar, aber ein technisches Bedürfnis liegt hier anscheinend kaum vor und die verschiedenen Methoden haben wenig praktische Verwendung gefunden.

Sehr viel schnelleren Eingang in die Praxis fand ein von H. Schmid ausgearbeitetes Verfahren, p-Phenylendiamin in ähnlicher Weise wie Anilin auf der Faser zu oxydieren, wobei sehr echte braune Nuancen erhalten werden; vergl. darüber D. R. P. 176062.

Zu den Chinonimidfarbstoffen dürften wohl auch die blauen, violetten bis schwarzen Farbstoffe gehören, die sich nach D. R. P. 162625, 162626 durch gemeinsame Oxydation von p-Aminodiphenylamin mit m-Oxyverbindungen wie Resorzin, m-Oxydiphenylamin (oder o-Aminophenoläthern) auf der Faser bilden.

Die Herstellung brauner Töne durch Oxydation von 1.5-Dioxy-naphthalin auf der Faser ist im D. R. P. 164123 beschrieben.

Die wichtigsten Fortschritte, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet, weniger der Färberei als vielmehr des Kattendrucks, zu verzeichnen sind, waren bedingt durch die Einführung der beständigen Formaldehyd-Hydrosulfit- resp. Formaldehyd-sulfoxylatpräparate, deren Darstellung und Eigenschaften bereits S. 41–53 beschrieben wurden. In ihnen erhielt die Industrie Reduktionsmittel von kräftigster Wirkung und vollständiger Haltbarkeit, welche nur auf die Farbstoffe einwirken, ohne die verschiedensten Textilfasern irgendwie anzugreifen.

Die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Präparate auf reduzierbare und nicht reduzierbare Farbstoffe, durch die sehr viele neue Effekte im Kattendruck erzielt werden konnten, kommen in den vorliegenden Patenten kaum zum Ausdruck. Eine eingehende Besprechung derselben würde hier nicht angebracht sein und es sei nur darauf hingewiesen, daß diese Reduktionsmittel nicht nur als Ätzen und Reserven zur Herstellung weißer Muster auf farbige Fonds verwendet werden können, sondern auch die gleichzeitige Verwendung nicht reduzierbarer Farbstoffe für bunte Muster gestatten, wofür im D. R. P. 165219 ein Verfahren beschrieben ist.

In einigen Fällen, beim Ätzen schwierig reduzierbarer Azofarbstoffe, wie p-Nitranilinrot, α -Naphthylaminbordeaux, Chrysoidinbraun, erwies sich die Reduktionskraft der

Hydrosulfit-Formaldehydpräparate als nicht ganz ausreichend. Durch Zusatz verschiedener Substanzen, die vermutlich eine katalytische Wirkung ausüben, wie Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd D. R. P. 166783, Eisenoxyd, namentlich in Form von zitronensaurem Eisenoxyd unter Zusatz von etwas Nitrit, D. R. P. 167530, 172675, 172676, läßt sich diese Wirkung steigern; diese Verfahren fanden auch Verwendung in der Praxis. Sie wurden größtenteils verlassen, als von verschiedenen Seiten zufällig die Beobachtung gemacht wurde, daß auch eine Anzahl organischer Verbindungen und Farbstoffe eine ähnliche, aber weit energischere Wirkung ausüben, für welche eine Erklärung vorläufig noch fehlt. Hierher gehören zahlreiche Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, wie Patentblau u. a. D. R. P. 188700, Anthrachinon D. R. P. 186050 und verschiedene Anthrachinonfarbstoffe, wie Nitroalizarin, ferner Solidogen resp. die analogen Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf primäre Basen D. R. P. 180727, endlich eine große Zahl von Ammoniumverbindungen (alipatische wie aromatische) und Ammoniumfarbstoffe wie Indulinscharlach D. R. P. 184381. Von diesen Verbindungen genügen schon sehr kleine Quantitäten und die betreffenden Farbfabriken bringen als Ergänzung ihrer Hydrosulfit- bzw. Sulfoxylat-Formaldehydpräparate neuerdings bereits fertige Mischungen für Ätzzwecke in den Handel, so Hydrosulfit konz. special (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, mit Zusatz von Rhodogen), Hyraldit special (L. Cassella & Co.), Rongalit special (Badische Anilin- und Sodafabrik, mit Zusatz von Indulinscharlach).

Farbstoffe verschiedener Zusammensetzung.

- D. R. P. 159428. Dr. L. Edeleanu und G. A. Filiti. Darstellung brauner bis schwarzer Farbstoffe aus nitrierten Petroleumdestillaten.
172465. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung ölsaurer Farbbasen.
174745. E. R. L. Blumer. Herstellung von alkohollöslichen Farblacken mittelst Phenol-Formaldehyd.
182454. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung fettlöslicher Salze von anilinsauren Farbbasen mit Benzylanilinsulfosäuren.
166087. {
162012.* { R. Haack. Herstellung von Hämatoxylin- resp. Hämatein(Blauholzextrakt)präparaten.
162726.* }

Färbeverfahren.

- D. R. P. 173332. Lepetit Dollfus & Gansser. Herstellung von Blauholzfärbungen unter Zusatz von Magnesiumsalzen.
171864. J. Knüp. Herstellung von Blauholzschwarz auf Seide.
172662. Dr. W. Zänker. Herstellung von Blauholz-Einbad-Schwarz.
183626. Dr. C. Feuerstein. Schwarzfärben von Seide mittelst Dinitrosorresorzin und Diamantschwarz.
169923. Anilinfarben- und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Verfahren, Färbungen basischer Farbstoffe mit Glykose und Kupfersalzen lichtechter zu machen.
168156. Calico Printers Assoc. lim. Verfahren, Färbungen direkt ziehender Baumwollfarbstoffe mit Magnesiumsalzen waschechter zu machen.
164504. {
178295. { Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Färben von
179881. { Leder und Haaren mit Aminodiphenylamin-, Phenyldiamin- oder Pyrogallolsulfosäuren.

Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser:

- D. R. P. 162625. { Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung
162626. { blauer, violetter und schwarzer Färbungen auf der Faser durch
gemeinsame Oxydation von p-Aminodiphenylamin mit m-Amino-
phenolen usw.
164123. Badische Anilin- und Sodafabrik. Herstellung brauner Nuancen
durch Oxydation von 1·5-Dioxynaphthalin auf der Faser.
176062. H. Schmid. Herstellung brauner Nuancen (Paraminbraun)
durch Oxydation von p-Phenylendiamin auf der Faser.
161263. {
170228. { Dr. G. Bethmann. Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.
171351. {
175451. Fr. Th. Könitzer. Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.
181174. Ch. E. Wild. Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle und
Wolle.
- Pat.anm. E. 11140.* { Dr. W. Epstein. Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle
11549.* { oder Seide.

Anwendung von Formaldehyd-Hydrosulfit im Kattendruck.

- D. R. P. 186442. {
186443. { Badische Anilin- und Sodafabrik. Verfahren zum Ätzen
191495. { mit alkalischen Hydrosulfiten.
192431. {
165219. Dieselbe. Herstellung von Buntätzdrucken mittelst Formaldehyd-
Hydrosulfit unter Zusatz von Anilin, Tannin und basischen
(Chinonimid)Farbstoffen.
183668. P. Ribbert. Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen
mit Formaldehyd-Hydrosulfit.
177171. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Herstellung
von Ätzmustern mittelst Ketonhydrosulfitverbindungen.
166783. L. Cassella & Co. Erhöhung der Ätzwirkung von Formaldehyd-
Hydrosulfiten durch Zusatz von Zink- und Magnesiumoxyd.
167530. { Badische Anilin- und Sodafabrik. Erhöhung der Ätz-
172675. { wirkung von Formaldehyd-Hydrosulfit durch Zusatz von Eisen-,
172676. { Zinn- und Nickelsalzen (Zitronensäure, Nitrit).
180727. { Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Erhöhung
188700. { der Ätzwirkung von Formaldehyd-Hydrosulfiten durch Zusatz
von Solidogen usw. oder Triphenylmethan- resp. Pyroninfarb-
stoffen (Patentblau usw.).
184381. Badische Anilin- und Sodafabrik. Erhöhung der Ätzwirkung
von Formaldehyd-Hydrosulfiten durch Zusatz aromatischer
Ammoniumverbindungen (Indulinscharlach usw.).
186050. C. Sünder. Erhöhung der Ätzwirkung von Formaldehyd-Hydro-
sulfiten durch Zusatz von Anthrachinon.
170905. L. Cassella & Co. Herstellung von p-Nitranilinrotmustern auf ge-
färbten Fonds mittelst Chloratätzen.

No. 159428. (E. 9220.) Kl. 22 e. DR. LAZAR EDELEANU UND GRIGORE A. FILITI
IN BUKAREST.

**Verfahren zur Herstellung von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus Nitroprodukten von
Petroleumdestillaten.**

Vom 23. April 1902.

Ausgelegt den 5. Dezember 1904. — Erteilt den 20. Februar 1905.

Die nach dem Verfahren des Patentes 154054 der Klasse 12 o erhältlichen Nitroprodukte liefern beim Erwärmen mit starken Alkalilösungen oder beim Schmelzen mit Ätzalkalien braune bis schwarze Farbstoffe, deren Farbton je nach dem spezifischen Gewicht des als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Nitroproduktes angewendeten Petroleumdestillates oder nach den Mengenverhältnissen der in Reaktion tretenden Materialien wechselt.

Das Verfahren unterscheidet sich von dem durch Patentschrift 84626 der Klasse 22 bekannten Verfahren zur Darstellung ähnlicher Farbstoffe aus Petroleum oder dergl. zunächst dadurch, daß man nicht die Nitroprodukte der durch Schwefelsäure entfernbaren Bestandteile und überhaupt nicht wasserlösliche Nitroprodukte, sondern ein in Wasser unlösliches, und zwar aus bestimmten Petroleumfraktionen gewonnenes Nitroprodukt zur Anwendung bringt, und daß man dieses Nitroprodukt einer die Nitrogruppe verändernden chemischen Umwandlung unterwirft.

Beispiel.

In einem gußeisernen Kessel, welcher mit einer passenden Vorrichtung je nach Bedarf mittelst Dampf erwärmt oder mittelst kalten Wassers gekühlt werden kann, werden 30 kg Nitroprodukte (gewonnen mittelst Nitrierung eines Petroleumdestillates vom spezifischen Gewicht 0,900 bis 0,920) mit 10 kg Natronlauge oder Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,32 innig gemischt.

Um die Reaktion einzuleiten, wird zunächst mit Wasserdampf vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Einwirkung, welche sich durch Entwicklung von Gasblasen und

Aufschäumen der Masse kundgibt und geht dann von selbst vonstatten, indem die ganze Masse ins Sieden gerät. Die während der Reaktion sich entwickelnde Wärme ist so groß, daß eine vollkommene Zersetzung unter Entzünden der Masse eintreten kann. Um dies zu vermeiden, muß gleich nach Beginn der Reaktion für starke Kühlung unter fortwährendem Rühren des Reaktionsgemisches gesorgt werden, so daß dessen Temperatur nicht 120° C übersteigt. Nachdem die Wärmeentwicklung nachgelassen hat und das Ganze zu einer schwarzbraunen Masse erstarrt ist, wird zwecks Beendigung der Reaktion abermals einige Stunden mittelst Dampf erhitzt, bis eine kleine Probe, mit Wasser behandelt, sich darin mit schwarzbrauner Farbe fast vollkommen auflöst. Um den Farbstoff in ganz reinem Zustande zu erhalten, wird das gebildete Alkalisalz in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und der Farbstoff mittelst einer Säure wieder ausgefällt. Der trockene Farbstoff stellt ein dunkelbraunes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Er löst sich dagegen in Alkalien, mit welchen er neutrale, in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Er löst sich ebenfalls in wäßrigen Lösungen von Natriumbisulfit und Natriumphosphat. Sowohl diese Lösungen wie auch die Lösungen der Alkalisalze können zum Färben von Wolle, Seide und Pflanzenfaser dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von braunen bis schwarzen Farbstoffen aus Petroleum, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß Patent 154054 aus Petroleumdestillaten erhältlichen Nitroprodukte mit Ätzalkalien behandelt.

No. 172465. (B. 34461.) Kl. 22 f. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Erzeugung neuer, wasser- und öllöslicher Salze von Farbbasen.

Vom 23. Mai 1903.

Ausgelegt den 6. März 1905. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Es wurde gefunden, daß neue, zum Färben von Firnissen, Siegelack, Paraffin usw. besonders geeignete, wasser- und öllösliche Salze

von Farbbasen entstehen, wenn eine wasserunlösliche höhere Fettsäure, eine Farbbase eines basischen Farbstoffes und ein Alkali oder

ein alkalisch reagierendes Salz oder auch fettsaures Alkali derart zur gegenseitigen Einwirkung gebracht werden,

1. daß man die wasserunlöslichen Verbindungen der höheren Fettsäuren mit Farbbasen, mit Alkalien oder alkalisch reagierenden Salzen (Soda, Borax, Natriumphosphat usw.) oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren (Alkalirizinoleat, -rizinsulfoleat, -oleat usw.) zur gegenseitigen Einwirkung bringt,

2. indem man die Farbbasen basischer Farbstoffe mit einem Überschuß von neutralen oder alkalischen Alkalisalzen höherer Fettsäuren (z. B. Alkalirizinoleat usw.) behandelt,

3. indem man Salze von Farbbasen und überschüssige Alkalisalze höherer Fettsäuren aufeinander einwirken läßt, oder endlich

4. die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Reaktion bringt.

Diese Wege führen alle zu Farbsalzen, welche mit leuchtender Farbe in Wasser löslich sind und deren Nuancen die der anderen wasserlöslichen Salze der entsprechenden Farbbasen an Schönheit in den meisten Fällen bei weitem übertreffen; auch das Verhalten gegen Alkalien und Säuren, gegen tannierte Baumwolle und animalische Haut ist ein von demjenigen der bekannten Farbstoffsalze durchaus verschiedenes.

Die neuen technischen Wirkungen des vorliegenden Verfahrens beruhen darin, daß die danach dargestellten, einerseits wasserlöslichen, andererseits öllöslichen Produkte sich ausgezeichnet zum Färben von Paraffin, Wachs und Buchdruckfirnis, Siegellack usw., sowie zum Schönen von Buchdruckfarben eignen, während Produkte, welche freie Ölsäure oder andere freie, flüssige Fettsäuren enthalten, zu Druckzwecken beispielsweise wegen ihrer Eigenschaft, „durchzuschlagen“ und beim Drucken Ränder zu geben, weniger geeignet sind. Die Produkte vorliegender Erfindung haben noch den ganz besonderen Vorzug, im Gegensatz zu freie Ölsäure usw. enthaltenden Fettfarben an der Luft zu trocknen, was sie als Schönungsmittel zu Buchdruckfirnis besonders wertvoll macht.

Die wasserhaltigen sauren ölsauren Salze des Patentes 92017 sind zwar gemäß dem Verfahren des Patentes 147632 bereits mit basischen Farbstoffen oder den zugehörigen freien Basen in Reaktion gebracht worden. Danach entstehen in ersterem Falle ölsaure Farbbasen neben freien Ölsäuren zu gleichen Molekulan, in letzterem Falle ein Gemisch gleicher Moleküle ölsaurer Farbbase und ölsauren Alkalis. Das in vorliegender Erfindung beschriebene Verfahren unterscheidet sich von dem Verfahren des Patentes 147632 durch die Verwendung eines Überschusses an neutralem bzw. alkalischem, fettsaurem Alkali, durch welchen Überschuß erst die darzustellenden

Produkte die neuen technischen Eigenschaften gewinnen.

Wir erläutern das Verfahren an folgenden Beispielen:

Beispiel 1.

100 Teile Ölsäure und 30 Teile Benzylviolettbase werden bei Wasserbadtemperatur zur Vereinigung gebracht. Zu der entstandenen wasserunlöslichen Farbverbindung werden 20 Teile Natronlauge 40° Bé. zugefügt und einige Zeit gut verrührt.

Beispiel 2.

100 Teile Natriumrizinoleat und 30 Teile Benzylviolettbase werden bei Wasserbadtemperatur vereinigt.

Beispiel 3.

100 Teile Natriumrizinoleat und 10 Teile Viktoriagrün Export werden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken gelassen.

Beispiel 4.

100 Teile Natriumrizinsulfoleat, 40 Teile Rhodamin 6 G extra und 10 Teile Natronlauge 40° Bé. werden bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken gelassen.

Beispiel 5.

In 20 Teilen Ölsäure werden 6 Teile Benzylviolettbase zweckmäßig durch Erwärmen zur Lösung gebracht. Hierauf werden zunächst 100 Teile Buchdruckfirnis und alsdann 4 Teile Kalilauge spezifisches Gewicht 1,36 gleichmäßig eingerührt, was ebenfalls unter Erwärmen erfolgen kann.

Die Reihenfolge der Zusätze kann variiert werden, in der Art z. B., daß Buchdruckfirnis mit der Ölsäure zunächst vermischt und alsdann Farbbase und Alkali zugefügt werden, oder indem zunächst Ölsäure, Farbbase, Alkali und nachher Buchdruckfirnis zusammengebracht werden usf.

In allen Fällen resultiert eine Buchdruckfarbe von violetter Farbe, welche sich von einer solchen, die mit einer wasserunlöslichen Ölsäurefarbbase hergestellt ist, dadurch sehr vorteilhaft unterscheidet, daß das damit bedruckte Papier viel weniger durchschlägt und der Druck selbst schnell trocknet.

Wird an Stelle des ungefärbten Buchdruckfirnisses in obigem Beispiel eine bereits z. B. mit gewöhnlichem schwarzen Pigment gefärbte Buchdruckfarbe benutzt, so wird Buchdruckfarbe von viel wertvollerem blauerem Ton erzielt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen, wasserlöslichen Salzen von Farbbasen, darin bestehend, daß man eine wasserunlösliche höhere Fettsäure, eine Farbbase und ein Alkali oder alkalisch reagierendes Salz (Soda, Borax, phosphorsaures Natron) oder Alkalisalz einer wasserunlöslichen höheren Fettsäure miteinander in Reaktion bringt dadurch, daß man
 - a) die wasserunlöslichen Verbindungen aus den höheren Fettsäuren und Farbbasen mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren,
 - b) Farbbasen mit einem Überschuß von neutralen oder alkalischen Alkalisalzen höherer Fettsäuren,
 - c) Salze von Farbbasen mit überschüssigen Alkalisalzen höherer Fettsäuren behandelt,
 - d) die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Reaktion bringt.
2. Das unter 1. beanspruchte Verfahren dahin abgeändert, daß die Darstellung der dort genannten Verbindungen zwecks Gewinnung von geschönten Buchdruckfarben in Gegenwart eines Buchdruckfirnisses oder seiner einzelnen Komponenten vorgenommen wird.

No. 174745. (B. 38521.) KL. 22f. ERNST ROBERT LOUIS BLUMER
IN ZWICKAU I. S.

Verfahren zur Herstellung von Farblacken.

Vom 16. November 1904.

Ausgelegt den 12. April 1906. — Erteilt den 9. Juli 1906.

Neuerdings stellt man harzartige Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd her, die phenolartigen Charakter besitzen und in verdünnten Ätzalkalien löslich sind. Es hat sich nun gezeigt, daß man mit Hilfe solcher Lösungen durch Zusatz von Farbstoffen Farblacke herstellen kann, die sich auch auf die Faser waschecht niederschlagen lassen.

Wohl ist die Benutzung von Phenolen (Pikrinsäure) und Phenolkarbonsäuren (Tannin) zur Herstellung von Farblacken längst bekannt (s. Mierzinsky, Handbuch der Farbenfabrikation, 1898, S. 933), hierbei dienen aber die Phenole und Phenolkarbonsäuren ebenso wie die zum Ausfällen von Farbstoffen sonst verwendeten Metallsalze Chlorbarium, Tonerdesulfat usw., nur als Ausfällmittel, nicht als Farbträger. Im Gegensatz hierzu gelingt es sofort, einen gelben Farbstoff zu erhalten, wenn man zur alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd, das selbst keinen Farbstoffcharakter besitzt, Pikrinsäure hinzufügt. In diesem Falle ist die Pikrinsäure der Farbstoff, während als Fällungsmittel das harzartige Kondensationsprodukt wirkt.

Von den bekannten Resinatfarben (siehe Mierzinsky, Handbuch der Farbenfabrikation, 1898, S. 948 und 949) unterscheiden sich die mit dem Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd erhaltenen Farblacke dadurch wesentlich, daß sie viel leichter herzustellen

sind, da das Kondensationsprodukt schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Natronlauge vollkommen und leicht löslich ist, während das zur Herstellung der Resinatfarben benutzte Kolophonium eine länger dauernde Erwärmung mit Alkalilauge erfordert.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das Kondensationsprodukt aus Phenol und Formaldehyd die Farblacke in fein verteilter, aber gut filtrierbarer Form ausfällt, und daß die Lacke einen viel höheren Gehalt an Farbstoff besitzen als die bekannten Resinatfarben.

Die nach vorliegendem Verfahren dargestellten Farblacke sind nicht zu verwechseln mit den in der Patentschrift 140552, Klasse 39, S. 2, Zeile 5 bis 9, erwähnten, gefärbten Lacken, welche durch Zusatz kleiner Mengen von Farbstoffen zu Lösungen des Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Phenol in Alkohol, Aceton, Glycerin usw., erhalten werden.

Die nach vorliegendem Verfahren herstellbaren Farblacke erhält man leicht dadurch, daß man die alkalische Lösung der Kondensationsprodukte in eine angesäuerte Farbstofflösung gießt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Man kann hierbei empirisch verfahren, und die Fällung als beendet betrachten, ohne einen Überschuß an Kondensationsprodukt im Farblack zu erhalten, wenn ein mit dem Glasstab entnommener Tropfen auf Filtrierpapier nicht mehr farbig, sondern farblos ausläuft. Im

allgemeinen benötigt man ungefähr einen Teil Farbstoff auf 2 Teile Kondensationsprodukt. Die auf diese Weise erhaltenen voluminösen Niederschläge werden auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gemahlen. Sie stellen dann feine, farbige Pulver von der Farbe der angewendeten Farbstoffe dar, welche in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalikarbonatlösungen unlöslich sind, sich dagegen in Alkohol, Aceton usw. leicht lösen.

Beispiel für die Erzeugung der Lacke in Substanz.

50 g Methyleneblau werden 5 l Wasser gelöst und 10 g 100 prozentige Essigsäure hinzugefügt. Andererseits werden 100 g Kondensationsprodukt in 5 l Natronlauge von 2° Bé. gelöst und diese Lösung unter stetigem Umrühren in die Farblösung gegossen. Es entsteht ein voluminöser blauer Niederschlag, der abfiltriert, auf dem Filter ausgewaschen und getrocknet wird.

Außer dem Methyleneblau eignen sich zur Herstellung der Farblacke Safranin, Auramin, Neugrün, Säurefuchsin, überhaupt alle in Wasser löslichen, gegen Säure widerstandsfähigen Farbstoffe.

Um derartige Farblacke auf der Faser zu erzeugen, behandelt man die Faser mit der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes, trocknet hierauf und bringt sie in ein angesäuertes Farbbad, dem zweckmäßig Metallsalze, wie Kupfersulfat usw., beigefügt werden können. Erwärmen des Bades begünstigt die

Ausfärbung, ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Beispiele für die Erzeugung der Lacke auf der Faser.

1. Mit einer Lösung von 5 g des Kondensationsproduktes aus Naphthol und Formaldehyd in 1 l Natronlauge von 3° Bé. wird baumwollenes Stranggarn während 3 Stunden gebeizt, getrocknet und mit Methyleneblau gefärbt unter Zusatz von 2 g Alaun und 1 g Kupfersulfat auf 1 l der Farbflotte.

2. Mit der Lösung von 10 g des Kondensationsproduktes aus Naphthol und Formaldehyd in 1 l Natronlauge von 1° Bé. wird das Gewebe gebeizt und getrocknet. Alsdann mit Neufuchsin unter Zugabe von 5 g Alaun im Liter Farbflotte ausgefärbt.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Farblacken, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Alkali gelöste Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Phenol sauren Farbstofflösungen in solcher Menge zusetzt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Ausfärbungen auf Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit in Alkali gelöstem Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Phenol tränkt, trocknet und darauf im sauren Bade ausfärbt.

No. 182454. (F. 20229.) KL. 22 f. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen.

Vom 20. Mai 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 4. Februar 1907.

Die fettsauren und ölsauren Salze der organischen Farbbasen sind bekanntlich in Wasser unlöslich. Man erhält sie in bekannter Weise entweder durch direkte Vereinigung der Farbbasen mit den Fett- oder Ölsäuren oder durch doppelte Umsetzung der verschiedenen wasserlöslichen Farbsalze mit den fett- oder ölsauren Alkalisalzen, z. B. mit Seifen. Sie finden seit langem Verwendung zum Färben von Fetten und Ölen.

Die moderne Färbereitechnik stellt nun an die fett- und ölsauren Salze der organischen

Farbbasen die Anforderung, daß sie nicht nur in Fetten und Ölen, sondern auch in Wasser löslich sein sollen. Versuche haben ergeben, daß man Produkte von den gewünschten Eigenschaften vermittelt der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäure oder deren Homologen erhalten kann. Trägt man nämlich ein wasserunlösliches fett- oder ölsaures Farbsalz in eine ziemlich konzentrierte, etwa 30 prozentige Lösung von z. B. benzylanilinsulfosaurem Alkali unter Erwärmen ein, so löst es sich darin in großer Menge auf. Diese Lösung

kann beliebig weit mit Wasser verdünnt werden, sie läßt sich aber auch mit Fetten, Ölen und Firnissen homogen vermischen und eignet sich, Dank diesem Verhalten, in hervorragender Weise für gewisse färbereitechnische Zwecke, so z. B. zum Schönen von Buchdruckfarben.

Beispiel 1.

Methylviolett 6 B, salzsaures Salz, wird mit der berechneten Menge Schmierseife verührt, wobei durch doppelte Umsetzung das wasserunlösliche fettsaure Salz entsteht. Nun fügt man unter anhaltendem Rühren und Erwärmen so lange von einer konzentrierten wäßrigen Lösung von benzylanilinsulfosauerm Alkali (oder benzyltoluidin- bzw. benzylxylidinsulfosauerm Alkali) hinzu, bis das erhaltene Produkt wasserlöslich geworden ist.

Beispiel 2.

Viktoriablau-B-Base wird mit der berechneten Menge Fett- oder Ölsäure bei Wasserbadtemperatur unter beständigem Rühren zusammengeschmolzen, worauf man allmählich soviel von einer konzentrierten wäßrigen Lösung eines der im Beispiel 1 genannten Salze hinzufügt, bis das erhaltene Produkt wasser- und öllöslich erscheint.

Beispiel 3.

Rhodamin-B-Base wird mit Benzylanilinsulfosäure (oder Benzyltoluidin- bzw. Benzylxylidinsulfosäure) und Wasser unter Erwärmen zu einem Brei angertührt, worauf man fett- oder ölsaures Alkali hinzufügt, bis das Produkt wasser- und öllöslich wird.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß es ohne Belang ist, in welcher Form und Reihenfolge man die Komponenten aufeinander wirken läßt. Bei Anwendung anderer Farbstoffe oder Farbbasen bleibt das Verfahren das gleiche.

Die so gewonnenen Produkte können nach Vermischen mit zu Buchdruckzwecken geeigneten Firnissen unmittelbar zum Schönen von Buchdruckfarben Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen, dadurch gekennzeichnet, daß man fettsaure oder ölsaure Farbbasen mit den wäßrigen Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren oder ihrer Homologen mischt.

Fr. P. 365025 vom 7. April 1905.

No. 166087. (H. 32762.) KL. 22e. RICHARD HAACK IN GODESBERG A/RH.

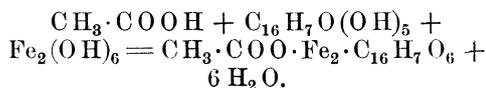
Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämatein und Metalloxyden.

Vom 7. April 1904.

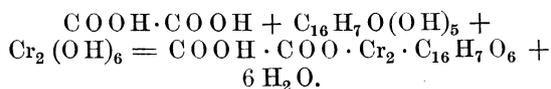
Ausgelegt den 24. Juli 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Läßt man organische einbasische Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure usw., und zweibasische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure usw., sowie auch die sauren Alkalisalze der letzteren, beispielsweise saures oxalsaures Kalium (Kleesalz) oder saures weinsaures Kalium (Weinstein), in Gegenwart molekularer Mengen von Metallhydroxyden, wie Chrom-, Eisen- und Tonerdehydroxyd, bzw. die Salze der organischen Säuren auf Hämatein in äquivalenten Mengen einwirken, so erhält man neutrale und saure Doppelverbindungen, welche man mit dem Namen Metall-Hämateate belegen kann. Die Bildung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

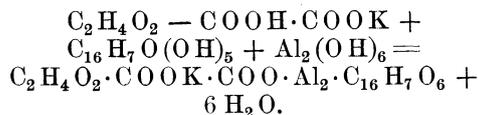
1. Einbasische Säuren:



2. Zweibasische Säuren:



3. Saure Salze zweibasischer Säuren:



Nach Gleichung 1. erhält man neutrales essigsaures Eisen-Hämateat, nach 2. saures oxalsaures Chrom-Hämateat und nach 3. neutrales weinsaures Kalium-Aluminium-Hämateat.

Zur Herstellung dieser Doppelverbindungen geht man von dem reinen Hämatein aus.

Dasselbe kann aus Hämatoxylin des Blauholzes durch Behandeln mit salpetriger Säure in alkalischer Lösung und Aussalzen mittelst Salz- oder Essigsäure gewonnen werden. Das so erhaltene Hämatein wird in wenig Wasser in der Siedehitze gelöst und zu der etwas erkalteten Lösung das äquivalente Gewicht der organischen Säure, in welcher vorher das Metallhydroxyd im molekularen Verhältnis gelöst worden ist, tropfenweise und unter stetem Rühren zugesetzt; die Reaktion verläuft glatt bei etwa 60 bis 70° C. Nach gelindem Eindampfen und Erkaltenlassen erstarren diese Doppelverbindungen zu zähen Massen, welche, getrocknet und zerkleinert, kristallinische Pulver bilden.

Diese neuen Verbindungen sind in angesäuertem Wasser lösliche, direkt färbende Farbstoffe und sollen als solche Verwendung finden.

Von den bekannten, aus Hämatein und Metalloxyden bezw. Metallsalzen erhältlichen Farblacken sind die nach vorliegender Erfindung dargestellten Hämateate durchaus verschieden. Während letztere in reinem Wasser unlöslich sind und sich erst in angesäuertem Wasser lösen, sind die bekannten Blauholzmetallacke wasserlösliche; erst auf der Faser erzeugt bilden die Blauholzmetallacke auf und mit der Faser unlösliche Verbindungen. Die mittelst der Hämateate erzielten Färbungen sind andere als die mittelst der Blauholzmetallacke hergestellten. Während beispielsweise Blauholz oder Hämatein mit Eisen bekanntlich einen blauschwarzen Lack auf der Seidenfaser bildet, gibt das essigsäure Eisenhämateat unter ganz denselben Versuchsbedingungen ein schönes reines Silbergrau; je konzentrierter das Farbbad genommen wird, um so mehr gehen die Ausfärbungen von silbergrau in grau, grauschwarz und endlich in tiefschwarz über wogegen der Blauholzisenlack bei in gleichem

Maße stärker werdender Konzentration den sich gleichbleibenden, nur immer tiefer werdenden, bekannten blauschwarzen Ton gibt. Auch der bekannte sogenannte Indigoersatz, der einen wasserlöslichen Blauholzack bezw. ein Reagentiengemisch bildet, das erst bei der Verwendung den eigentlichen Lack liefert, ergibt die bekannte Blaufärbung, während unter analogen Versuchsbedingungen mit Chromhämateat eine intensive Schwarzfärbung erzielt wird.

Wird Blauholzextrakt mit Metallbeizen in solcher Menge zusammengebracht, daß die in ihnen enthaltene Menge Metalloxyd wesentlich geringer ist als die nach den vorstehend aufgestellten Formeln zur Bildung der Hämateate notwendige, so erfolgt in Gegenwart der verschiedenen Reagentien, wie sie nach den bekannten Vorschriften zum Halt- und Haftbar machen der Lacke erforderlich sind, stets Bildung eines Lackes. Alle Vorschriften für Lackbildung, sei es für sich oder auf der Faser, zeigen dieses Verhältnis zwischen Farbstoff und Metalloxyd; dagegen bildet sich stets ein Hämateat, wenn auf das Hämatein ein säurelösliches Metalloxyd in Gegenwart der Säure in dem aus den Formelgleichungen ersichtlichen molekularen Verhältnis einwirken kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämatein und Metalloxyden, dadurch gekennzeichnet, daß man die organischen Säuren in Gegenwart molekularer Mengen der Metalloxyde bezw. die Salze der organischen Säuren mit den Metalloxyden auf das Hämatein in äquivalenten Mengen einwirken läßt.

No. 162010. (H. 33303.) KL. 22e. RICHARD HAACK IN GODESBERG A/RH.

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin.

Vom 1. Juli 1904.

Erloschen Oktober 1907.

Ausgelegt den 24. November 1904. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Wird Hämatoxylin bezw. flüssiger Blauholzextrakt mit Alkalinitriten in Gegenwart von Wasser erhitzt, so findet unter lebhafter Gasentwicklung bezw. Entweichen von roten Dämpfen eine Oxydation des Hämatoxylin zu einem festen Farbkörper statt (Patentschrift 76507). Eine von diesem Produkt verschiedene Farbsubstanz wird erhalten, wenn man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte

auf Hämatoxylin bezw. Blauholzextrakt einwirken läßt. Es werden beispielsweise 100 kg Blauholzextrakt von 30° Bé., frisch bereitet, mit 12,5 kg Natriumnitrit, 98prozentig, in konzentrierter Lösung in der Kälte digeriert, wobei ohne Entwicklung roter Dämpfe eine chemische Umsetzung erfolgt, die sehr wahrscheinlich als Kondensationsvorgang aufzufassen ist. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion unter

Bildung des neuen Körpers beendet, der als zähe Masse auf der verbliebenen alkalischen Flüssigkeit schwimmt, während das durch Erhitzen von Blauholzextrakt mit Alkalinitrit unter Gasentwicklung gebildete Oxydationsprodukt sich aus dem Reaktionsgemisch nicht abscheidet.

Das so hergestellte Produkt unterscheidet sich von dem in Wasser nahezu unlöslichen Hämatein durch seine leichte, schnelle und vollständige Löslichkeit in kaltem Wasser. Das durch Oxydation mittelst Nitrit erhaltene Produkt hinterläßt selbst beim Behandeln mit siedendem Wasser einen aus Hämatein bestehenden reichlichen Rückstand. Die wäßrige Lösung des nach vorliegendem Verfahren dargestellten Produktes ist braun mit einem Stich ins Rötliche, diejenige des Oxydationsproduktes dagegen vollkommen rot; in alkalischem Wasser löst sich ersteres mit blauvioletter Farbe und in saurem Wasser mit gelber Farbe, wogegen das Oxydationsprodukt in alkalischer Lösung violettrot und in saurer Lösung hellrot ist. In Alkohol und Äther ist das neue Produkt unlöslich.

Beim Ausfärben von mit Chrom gebeizter Seide mit dem nach der Patentschrift 76507

erhaltenen Oxydationsprodukt einerseits und dem nach vorliegendem Verfahren gewonnenen neuen Farbkörper andererseits zeigt sich ein sehr wesentlicher Unterschied. Während die Ausfärbung mit dem Oxydationsprodukt die für alle bisher bekannten Blauholzfarbstoffe charakteristische Blaufärbung gibt, die in hoher Konzentration das bekannte Blauschwarz bildet, gibt der neue Körper kein Blau, sondern ein Grau und demgemäß in der Konzentration ein reines Tiefschwarz; ein derartiges Schwarz läßt sich mit keinem der bisher bekannten Blauholzfarbstoffe erzielen.

Der nach vorliegendem Verfahren erhaltene Farbkörper soll für Färbereizwecke Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin durch Behandeln mit Alkalinitrit, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte auf Hämatoxylin bezw. auf Blauholzextrakt einwirken läßt.

No. 162726. (H. 34450.) KL. 22e. RICHARD HAACK IN GODESBERG A/RH.

Verfahren zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin.

Zusatz zum Patente 162010 vom 1. Juli 1904.

Vom 4. Januar 1905.

Erlöschen Oktober 1907.

Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes wird ein neuer fester Farbkörper dadurch erhalten, daß man Alkalinitrit in konzentrierter Lösung in der Kälte auf Hämatoxylin bezw. auf Blauholzextrakt einwirken läßt. Weitere Versuche haben nun ergeben, daß es bei der Behandlung von konzentrierten Extrakten, beispielsweise von 30° Bé., mit dem Nitrit eines sehr vorsichtigen Arbeitens bedarf, um die Entwicklung roter Dämpfe und Bildung von Hämatein gänzlich zu verhindern, daß aber bei der Verwendung verdünnter Lösungen des Hämatoxylins die Reaktion stets vollständig glatt verläuft und Hämatein nicht gebildet wird. Behandelt man beispielsweise die dünnen Ex-

traktionsbrühen des Blauholzes, welche in der Regel höchstens 2° Bé. stark sind, mit dem Nitrit, so erfolgt glatt die Bildung des neuen Farbkörpers ohne gleichzeitige Entstehung von Hämatein; selbst beim Erhitzen treten untersalptryge Dämpfe nicht auf.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 162010 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines festen Farbkörpers aus Hämatoxylin, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalinitrit auf verdünnte Lösungen von Hämatoxylin bezw. Blauholzextrakt einwirken läßt.

No. 173322. (L. 20651.) Kl. 8m. LEPETIT, DOLLFUS & GANSSER IN MAILAND.

Verfahren zur Erhöhung der Intensität von Blauholzfarbungen.

Vom 16. Februar 1905.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 6. Juni 1906.

Bei Ausfärbungsversuchen mit Blauholz wurde gefunden, daß durch Zusatz von löslichen bzw. gelösten Magnesiumsalzen zu dem Färbebad beim Färben nach den sonst bekannten und üblichen Vorschriften die schwarzen Ausfärbungen bedeutend intensiver ausfallen. Bekannte Vorschriften sind z. B. die folgenden:

1. Schwarz auf Wolle.

Man beizt mit 3 pCt saurem chromsauren Natrium, 3 pCt Kupfersulfat, 1 pCt Schwefelsäure. Man färbt mit 7 $\frac{1}{2}$ pCt trockenem Blauholzextrakt aus.

2. Schwarz auf Baumwolle.

Man bereitet ein kurzes Bad mit 5 pCt trockenem reinen Blauholzextrakt vom Gewichte der Baumwolle, geht kochend heiß ein, zieht eine Stunde um und läßt über Nacht die Baumwolle im Bade. Am Morgen ringt man aus, zieht eine halbe Stunde um in einem kalten Bade mit etwa 2 $\frac{1}{2}$ pCt Kupfersulfat (vom Gewicht der Baumwolle), spült, ringt aus, geht wieder in das heiße Blauholzbad zurück, läßt sie dort eine Stunde, ringt aus, behandelt wie vorher mit Kupfersulfat, färbt wieder eine Stunde unter Zusatz von 1 pCt kalzinierter Soda, ringt aus und zieht eine halbe Stunde in einer kalten Eisenvitriollösung. Schließlich färbt man noch eine halbe Stunde unter Zusatz von 1 pCt Seife.

In den beiden angeführten Beispielen erhält man durch Zusatz von 15 bis 20 pCt Magnesiumsulfat (vom Gewichte des Blauholzes) bedeutend dunklere Färbungen.

Die Zunahme der Intensität der Färbungen entspricht je nachdem etwa 10 bis 12 pCt und mehr der angewendeten Menge Blauholzextrakt. Die Zunahme rührt augenscheinlich nicht etwa allein von einem besseren Ausziehen des Färbebades her, sondern dürfte auf einer Bildung von Doppellacken aus den anderen Beizen mit dem Magnesiumsulfat beruhen. Die erwähnte Intensitätsvermehrung ist als bedeutend anzusehen.

Die Vermehrung der Intensität der Färbungen des Blauholzes kann man auch erreichen, wenn man das Magnesiumsulfat nicht dem Blauholzbade zugibt, sondern bereits mit dem Blauholzextrakte selbst vermischt. Der Zusatz kann bei der Extraktion des Holzes vorgenommen werden oder nach der erfolgten Extraktion vor oder bei dem Eindampfen. Es

kann auch der fertige Extrakt mit Magnesiumsulfat vermischt werden. Der Extrakt bleibt vollkommen klarlöslich und zeigt die im Handel erwünschte kristallinische oder pulverige Beschaffenheit. Bei den Gesteungskosten des Blauholzextraktes und dem für Blauholzextrakt gebotenen Preise wurde bisher eine Vermischung der reinen Extrakte mit billigen Gerbstoffextrakten oder anderen Stoffen, wie Melasse und dergl., vorgekommen. Die Vermischung mit Gerbstoffextrakten zeigte den Nachteil, daß die Ausfärbungen trübe wurden, während Melasse ein wertloser Ballast ist, dessen Neigung zur Wasseraufnahme gleichfalls unangenehm war. Im Gegensatz hierzu ist der Zusatz von Magnesiumsalzen, besonders Magnesiumsulfat, zu dem Extrakte geeignet, die Färbekraft zu vermehren, eine Trübung der Ausfärbungen und eine Wasseranziehung nicht herbeizuführen. Die Extrakte lassen sich gut kornen und in die gewünschte Form bringen.

Die angeführten Beispiele können verändert werden. Man kann andere lösliche oder gelöste Magnesiumsalze als Zusätze benutzen und kann auch andere Färbemethoden anwenden.

Ogleich die Befestigung von Blauholz auf der Faser mit Hilfe von Metallbeizen bekannt ist und auch Magnesiumsalze für andere Farbstoffe als Beizen verwendet wurden, konnte nicht vorausgesehen werden, daß für Blauholz Magnesiumsalze mit Erfolg als Beizen benutzt werden können. Nach Möhlau & Steimming, Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie, III. Jahrg., 1904, S. 273 bis 276, verhalten sich die Magnesiumsalze anders als die Salze von Calcium-, Baryum- und Strontiumoxyd und sind durchaus unbeständig. Weiter war nicht vor auszusehen, daß Magnesiumsulfat beim Beizen mit Bichromat, Schwefelsäure und Kupfersulfat, die an sich schon eine Doppelbeize bilden, überhaupt eine Wirkung auszuüben vermag. Dann war aber auch nicht vor auszusehen, daß die Wirkung, selbst wenn sie bestände, nach anderer Richtung günstig wirken würde. Bei Kalksalzen, z. B. Calciumacetat, tritt der Übelstand ein, daß das Färbebad infolge Bildung eines unlöslichen bzw. schwerlöslichen Kalklacks nicht klar bleibt. Bei einem sehr billigen Produkte, wie Blauholz, ist auch eine geringe, tatsächlich eintretende Erhöhung der Intensität von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Bei dem vorliegenden Verfahren ist nun diese erreichte Vermehrung der Intensität durchaus

nicht unbedeutend und gestattet gerade im Vergleich zu den bisher verwendeten Stoffen und Zusätzen bei billigem Preise eine Verbesserung der Qualität.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erhöhung der Intensität von Blauholzfarbungen, gekennzeichnet durch einen

Zusatz löslicher Magnesiumsalze, besonders Magnesiumsulfat, zu dem Blauholzextrakte selbst oder zu den Farbbädern.

Fr. P. 351018 von 25. Januar 1905.

No. 171864. KL. 8 m. JACOB KNUP IN PATERSON (V. St. A.).

Verfahren zur Erzeugung von Blauholz-Schwarz auf Seide.

Vom 17. März 1904.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, um auf Seide, die vorher mit Zinn (oder anderen Metallen), Phosphorsäure und Kieselsäure beschwert worden ist, mittelst holzessigsäuren Eisenoxyduls (einer Auflösung von Eisen in roher Essigsäure, die auch Schwarzeisen genannt wird) eine gleichmäßige schöne Blauschwarzfärbung zu erzeugen.

Von den bisher bekannten Verfahren zur Erzeugung von Blauschwarz auf beschwerter Seide unterscheidet sich das Verfahren vor allem durch seine größere Billigkeit und geringere Zeitdauer bei gleichzeitiger Erzielung einer durchaus gleichmäßigen schönen Blauschwarzfärbung auf stark beschwerter Seide.

Die Beschwerung der Seide mit Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure und darauf folgender Behandlung mit Gerbstoff ist bereits beschrieben worden. Nach jenem Verfahren beschwerte Seide wurde zur Erzeugung einer Schwarzfärbung mit Blauholzextrakt und Seife behandelt; zur Verbesserung der Färbung mußten Anilinfarbstoffe verwendet werden; jedoch konnte ein schönes und gleichmäßiges Blauschwarz auf diese Weise nicht erhalten werden. Verwendete man nach jener Beschwerung und nach der Gerbstoffbehandlung holzessigsäures Eisen, so wurde die Färbung sehr ungleichmäßig.

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren ermöglicht nun die Erzeugung eines schönen gleichmäßigen Blauschwarz mittelst holzessigsäuren Eisenoxyduls auf Seide, die vorher mit Zinn, Phosphorsäure und Kieselsäure beschwert worden ist, durch die neue Maßnahme, daß das holzessigsäure Eisen nach der Beschwerung der Seide mit Zinn und Phosphorsäure bzw. Kieselsäure und vor der Behandlung mit Gerbstoff zur Anwendung gelangt. Erst nach der Behandlung mit holzessigsäurem Eisen folgt dann die Behandlung mit Gambir oder einem anderen Gerbstoff,

durch die dann sowohl die blaue Nuance des Schwarz erzeugt, als auch zugleich die Beschwerung noch erhöht wird. Auf diese Weise kann also durch gemeinsame Einwirkung von Zinn, Phosphorsäure, Kieselsäure und Gambir oder anderen Gerbstoffen in verhältnismäßig einfacher Weise eine hohe Beschwerung erzielt und mit dieser die Anwendung von holzessigsäurem Eisen zur Erzeugung einer schönen und wertvollen Blauschwarzfärbung verbunden werden.

Die von anderer Seite vorgeschlagenen Eisenoxydverbindungen, wie z. B. salpetersaures Eisenoxyd, ergeben ein gleichwertiges Blauschwarz auch dann nicht, wenn man sie in der hier angegebenen Reihenfolge, also vor der Gerbstoffbehandlung, anwendet (vergl. Löwenthal, Handbuch der Färberei, 1900, Band I, S. 490, Abs. 4, Zeile 5).

Ausführungsbeispiel:

Zur Erzeugung einer blauschwarz gefärbten Seide mit 20 bis 25 pCt Beschwerung wird die abgekochte (entbastete) Seide in ein kaltes Chlorzinnbad von 20° Bé. eingebracht und eine Stunde darin belassen, dann gewaschen und in ein Bad von phosphorsaurem Natron von 5° Bé. bei 60° C eingelegt, nach einer Stunde herausgenommen, gewaschen, hiernach wieder eine Stunde lang in ein kaltes Chlorzinnbad von 28° Bé. eingebracht, nach dem Waschen eine Stunde lang in dem Bad von phosphorsaurem Natron von gleicher Stärke und Temperatur wie oben umgezogen und dann nach dem Waschen in ein auf 30° C erwärmtes Bad von 10 kg Essigsäure auf 100 kg Seide eingebracht. Hiernach wird die Seide in einem Bad von holzessigsäurem Eisenoxydul von 4° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang umgezogen, dann abgerungen und nun eine halbe bis drei Stunden in Tücher ein-

gewickelt liegen gelassen. Je länger man die Seide liegen läßt, desto blauer wird das Schwarz. Die Seide wird dann gewaschen und nun zwei Stunden lang in einem Bad behandelt, das 75 pCt (berechnet auf das Seidengewicht) Gambir, 50 pCt Gelbholzextrakt und 35 pCt Blauholzextrakt (flüssig) enthält und auf 65° C erwärmt ist. Aus diesem Bad gelangt die Seide nach dem Waschen in ein auf 40° C erwärmtes Bad von 30 pCt Blauholzextrakt und 45 pCt Seife. Dieses Bad wird langsam erwärmt, bis der gewünschte Blauton erreicht ist. Dann wird die Seide gewaschen und mit 1 pCt kristallisierter Zitronensäure und 1 pCt Olivenöl aviviert.

Zur Erzeugung von Blauschwarz bei einer Beschwerung von 50 bis 60 pCt wird lediglich die Behandlung mit Chlorzinn und phosphorsaurem Natron, wie sie im vorhergehenden Beispiel zweimal vorgenommen wurde, ein drittes Mal wiederholt und dann die Seide in gleicher Weise, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Nach der Behandlung mit holzessigsaurem Eisen können statt 75 pCt auch 100 pCt Gambir verwendet werden.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erzielten Blauschwarzfärbungen sind besonders wertvoll, weil die erzeugte Färbung bei gleichzeitiger hoher Beschwerung der Seide eine vollkommen gleichmäßige ist. Zudem ist das neue Verfahren bedeutend billiger und weniger zeitraubend als die bisher bekannten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung einer gleichmäßigen Blauschwarzfärbung auf mit Zinn (oder anderen Metallen), Phosphorsäure und Kieselsäure beschwerter Seide mittelst Blauholzschwarz, dadurch gekennzeichnet, daß die Seide nach ihrer Beschwerung mit dem Metall, Phosphorsäure und Kieselsäure, aber vor der Gerbstoffbehandlung, mit holzessigsaurem Eisenoxydul behandelt wird.

No. 172662. (Z. 4201.) Kl. 8 m. DR. W. ZÄNKER IN BARMEN.

Verfahren zur Erzeugung von Blauholz-Einbad-Schwarz auf tierischen Fasern.

Vom 22. März 1904.

Ausgelegt den 24. August 1905. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Von den vielen Pflanzenfarbstoffen, welche früher zum Färben tierischer Fasern verwendet wurden, hat bei den großen Fortschritten der Teerfarbstoff-Fabrikation keiner seinen Platz voll behaupten können. Sie sind alle im Laufe der Zeit mehr oder weniger durch künstliche Farbstoffe ersetzt worden.

Zu den Pflanzenfarbstoffen, deren Ersatz durch Teerprodukte bisher nur unvollkommen gelang, gehört vor allem das Blauholz und das mit diesem fast stets gleichzeitig verwendete Gelbholz sowie die ihm ähnlichen Farbhölzer. Die Ursache dieser Erscheinung liegt einerseits in dem äußerst billigen Preise des Blauholzfarbstoffes, gleichgültig, ob er als Blauholzabkochung oder als fester oder flüssiger Extrakt verwendet wird, gegenüber den Teerfarbstoffen, andererseits aber auch in der Schönheit und Farbtiefe des mit dem Blauholzfarbstoff zu erzielenden Farbtones. Ein dem gut und richtig gefärbten Blauholzschwarz ebenbürtiges volles und wie der Fachausdruck lautet „blumiges“ Schwarz konnte bisher mit künstlichen Teerfarbstoffen nicht erzielt werden.

Der Färbeprozess ist jedoch bei einem Blauholzschwarz auf Wolle, welches die oben erwähnten Eigenschaften haben soll, noch ein

etwas umständlicher. Während man bei den meisten der künstlichen Schwarzfarbstoffe in einem Bade färbt, bedarf es bei einem guten Blauholzschwarz auf Wolle wenigstens zweier Bäder, wodurch die Färbedauer auf mehr als das doppelte verlängert und ein empfindliches Fasermaterial beeinträchtigt wird. Außerdem werden die Färbekosten sehr wesentlich erhöht.

Man ist daher schon seit Jahren bestrebt gewesen, den Blauholzschwarz-Färbeprozess zu vereinfachen und die Bildung des Blauholzfarblackes auf der Faser in einem Bade vorzunehmen. Dies geschah früher, indem man den bereits vorher fertig gebildeten Farblack mit Hilfe organischer Säuren in Lösung brachte und die Wolle in dieser Lösung ausfärbte. Der hierzu notwendige, aus Blauholz- und Gelbholzextrakten sowie Eisenoxydul und Kupferoxydsalzen hergestellte Farblack bildete lange Zeit hindurch ein sehr wertvolles und unter Namen wie Kaiserschwarz, Bonsor-schwarz, Direktschwarz usw. verkaufte Handelsprodukt. Von den organischen Säuren erwies sich die Oxalsäure als das brauchbarste und billigste Lösungsmittel.

Wenn auch das genannte Direktschwarzverfahren in bezug auf Einfachheit und Schnellig-

keit der Ausführung einen wesentlichen Fortschritt darstellte, so waren die damit erzielten Resultate doch keineswegs befriedigend. Die so erhaltenen Färbungen rußten stark, indem sich ein feiner Staub von unlöslichem gefärbten Eisenoxyduloxalat bildete, der auch als feiner Schlamm das Färbebad verunreinigte.

Es ist vorgeschlagen worden, diesen Übelstand dadurch zu umgehen, daß man die Gegenwart von Eisenoxydulsalzen vermeidet und statt dessen nur das Eisenoxydoxalat neben Kupferoxalat verwendet. Vom wissenschaftlichen Standpunkte aus sind die Beobachtungen der Erfinder dieses Verfahrens durchaus richtig und einwandfrei. Tatsächlich wird auch beim Färben nach diesem Verfahren ein erheblich besseres und nicht abrußendes Schwarz erzielt.

Es ist auffällig, daß sich trotzdem das obengenannte Färbeverfahren als praktisch unvollkommen erwiesen hat. Zu lange Färbedauer, ungenügendes Ausziehen der Farbbäder, hoher Farbstoffverbrauch sind es, welche sich als Nachteile des Verfahrens geltend machen. Eine Erklärung dafür abzugeben, ist noch nicht gelungen. Es kann nur gesagt werden, daß sich die in Betracht kommenden Salze, das Ferrioxalat und das Kupferoxalat ohne weiteres zum Färben der Wolle nicht eignen, weil sie die nachteilige Eigenschaft einer zu geringen Affinität zur Faser zeigen. Die Verwendung anderer Oxydsalze des Eisens ergab nach dieser Richtung hin keinen Vorteil, auch empfiehlt es sich, aus färbereitechnischen Gründen und Preisrückichten nicht, andere organische Säuren an Stelle der Oxalsäure zu verwenden.

Eingehende Versuche haben nun das vollkommen unerwartete Resultat ergeben, daß die Ammoniumdoppelsalze des Ferri- und Kupferoxalates diese nachteiligen Eigenschaften nicht besitzen und man bei deren Anwendung das gewünschte blumige und tiefe Schwarz in einem Bade erhält, ohne daß es der Verwendung einer übermäßig großen Farbstoff- oder Beizmenge bedarf. Das Färbebad wird in richtiger Weise ausgenutzt und der Färbeprozess erheblich abgekürzt.

Das Ferriammoniumoxalat unterscheidet sich außerdem vorteilhaft durch seine weit größere Beständigkeit an feuchter Luft vom Ferrioxalat. Es ist nicht wie dieses hygroskopisch; es bleibt vielmehr an der Luft trocken. Von Wasser wird das Ferriammoniumoxalat etwas weniger leicht aufgenommen als das äußerst leicht lösliche Ferrioxalat. Die kristallwasserhaltigen Kristalle des Ferriammoniumoxalates sind größer und weit besser ausgebildet als diejenigen des Ferrioxalates.

Die mit dem neuen Verfahren an sich verbundenen technischen Effekte sind folgende:

1. Die einfache und sichere Färbemethode in einem Bade.

2. Die Vermeidung von Niederschlägen im Färbebad und Klarbleiben der Flotte, wodurch das Verschmieren der Ware und der Färbegefäße vollständig vermieden wird. Der weiße baumwollene Rand der zu färbenden Wollstücke bleibt reiner weiß, als es bei den meisten der gebräuchlichen künstlichen Wollfarbstoffe der Fall ist.

3. Besseres Eindringen des vollständig gelösten Blauholzfarblackes in die Faser und Vermeidung von Verunreinigung derselben durch mechanisch fixierten unlöslichen Farbstaub. Die Echtheit der Färbungen, namentlich die Reibechtheit, wird hierdurch wesentlich erhöht.

4. Die Möglichkeit der Verwendung weniger stark saurer Bäder, wodurch das Verfilzen der Wolle vermieden wird.

5. Die Möglichkeit der Verwendung anderer Säuren, z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure usw. an Stelle Oxalsäure, wodurch die gleichzeitige Mitverwendung der künstlichen Wollfarbstoffe sehr erleichtert und ein egales Aufziehen der Farbstoffe gewährleistet wird.

6. Die Erzielung eines besonders schönen tiefschwarzen und blumigen Farbtones, welcher auch dann bei der Mitverwendung von Teerfarbstoffen zur Geltung kommt, auch wenn nur wenig Blauholzextrakt verwendet wurde.

Die bei vergleichweisen Ausfärbungen auf Strangwolle benutzbaren Mengen von Farbstoff und Beize sind z. B. die folgenden:

1.

- 3 pCt Blauholzextrakt fest,
- $\frac{1}{2}$ pCt Gelbholzextrakt fest,
- 2 pCt Naphthylaminschwarz B B (Cassella),
- 5 pCt Eisenvitriol,
- 3 pCt Kupfervitriol,
- $2\frac{1}{2}$ pCt Oxalsäure.

2.

- 3 pCt Blauholzextrakt fest,
- $\frac{1}{2}$ pCt Gelbholzextrakt fest,
- 2 pCt Naphthylaminschwarz B B (Cassella),
- 20 pCt Ferri-Kupfer-Ammoniumoxalat,
- 5 pCt Essigsäure.

Nach Beendigung des Färbeprozesses zeigt das Färbebad der Ausfärbung 1 eine erhebliche Menge eines schwarzen Niederschlages, bestehend aus dem unlöslichen Blauholz-Eisenoxydul-Farblack. Der sehr geringe Niederschlag in dem Färbebad von 2 erweist sich unter dem Mikroskope als nur aus ganz kurzen gefärbten Wollfasern bestehend.

Der in Bad 1 zurückgebliebene schwarze Niederschlag ist eine Doppelverbindung von

Ferrooxalat mit dem Farbstoff des Blauholzes. Einer erneuten Auflösung durch das kochende Färbebad und neuer Mengen von Oxalsäure ist der Niederschlag nicht mehr zugänglich, während die klare tiefschwarze Lösung des gebrauchten Färbebades von 2 noch erhebliche Mengen wertvollen Farbstoffes enthält. Man benötigt daher bei einer weiteren Benutzung des Färbebades 2 weit geringerer Mengen von Farbstoff als bei dem alten Verfahren. Bei weiterer Benutzung des Färbebades 1 unter erneuten Farbstoffzusätzen tritt dagegen allmählich eine derartige Anhäufung des schwarzen Niederschlages ein, daß es später ganz unmöglich ist, auch nur einigermaßen reine und nicht schmutzende Färbungen zu erhalten.

Wenn auch die Waschechtheit bei dem alten Verfahren wie bei dem neuen Verfahren eine durchaus befriedigende ist, so erhält man doch nach dem neuen Verfahren mit viel größerer Sicherheit ein reines und klares Weiß. Auch die Seifenlauge wird nur schwach angefärbt, während sie bei 1 tiefschwarz gefärbt erscheint. In sehr starkem Maße zeigt sich dieser Unterschied naturgemäß im Großbetriebe und bei fortlaufender Benutzung der Färbäder.

Die größere Reibechtheit der Färbung 2 gegenüber 1 läßt sich mit Leichtigkeit an diesen Ausfärbungen feststellen.

Ferner hat es sich gezeigt, daß der Färbe- prozeß günstig beeinflusst wird, wenn man dem Färbebade ein neutrales Salz, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Kochsalz, Ammoniumsulfat usw., zugibt. Auch hat es sich als notwendig erwiesen, das Bad durch Zusatz einer kleinen Menge einer organischen oder anorganischen Säure, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure, Salz-

säure, Oxalsäure, Weinsäure usw., schwach sauer zu erhalten.

Neben den Pflanzenfarbstoffen, wie Blauholz, Gelbholz, Querzitron usw., können selbstverständlich auch solche Teerfarbstoffe verwendet werden, welche Wolle in saurem bzw. schwachsaurem Bade anfärben, wie z. B. Naphthylaminschwarz, Alizarinschwarz, Orange II, Säuregrün, Sulfonyanin usw. Werden besonders echte, namentlich säureechte Färbungen verlangt, so wählt man in erster Linie Teerfarbstoffe mit beizenfärbenden Eigenschaften. Die Gegenwart des Blauholzfarbstoffes sichert den so hergestellten Schwarzfärbungen den gewünschten tiefschwarzen und blumigen Schein. Durch Nachbehandlung mit Chromfluorid oder Kaliumbichromat kann den geeigneten Färbungen eine erheblich größere Echtheit erteilt werden. Vor allem werden dem so nachbehandelten Blauholzschwarz die Eigenschaften des sogenannten Chromschwarz erteilt. Es ist überhaupt dem Färber in die Hand gegeben, durch geeignete sachkundige Kombination praktisch sehr mannigfache Resultate zu erzielen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Blauholz-Einbad-Schwarz auf tierischen Fasern, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ferriammoniumoxalat allein oder mit Kupferoxalat in neutralem oder saurem Bade mit oder ohne Zusatz von neutralen Salzen sowie Teerfarbstoffen, unter eventueller Nachbehandlung der erhaltenen Färbungen mit Bichromat oder anderen oxydierenden Mitteln.

No. 183626. (F. 20785.) Kl. 8m. DR. CARL FEURSTEIN IN KREFELD.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparates zum Schwarzfärben tierischer Fasern.

Vom 19. Oktober 1905.

Ausgelegt den 6. Dezember 1906. — Erteilt den 4. März 1907.

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Präparat zum Tiefschwarzfärben von tierischen Fasern, besonders von Seide und Tussah.

Es ist bekannt, daß man mit Hilfe von Diamantschwarz Seide in schwarzen Tönen anfärben kann (Löwenthal, Handbuch der Färberei, 1900, Band II, Seite 1095, Schluß von Absatz 1); ferner ist es gebräuchlich, ein Echtgrün auf eisengebeizter Seide mit Dinitrosoresorzin zu erzeugen (Patentschrift 78409, Klasse 8, insbesondere Seite 1, Spalte 2, Zeile 9 von unten). Hingegen ist bislang nicht bekannt,

Friedlaender. VIII.

zur Erzielung eines Tiefschwarz · Diamantschwarz und Dinitrosoresorzin einbadig gleichzeitig zusammenzufärben. Es treten nämlich bei diesem Versuch zwei Übelstände auf:

1. Dinitrosoresorzin und Diamantschwarz gehen beim Eintauchen der eisengebeizten Faser in das heiße Färbebad eine Verbindung ein, die sich im Bade ausscheidet und nicht mitfärbt.

2. Dinitrosoresorzin ist sehr schwer löslich in Wasser (Schultz, Steinkohlenteer, 1901, Band II, Seite 242). Heißes Wasser löst

ebenfalls ungenügend, z. B. lösen sich 2 g Dinitrosoresorzin erst in 900 ccm Wasser und nach Zusatz von 100 ccm Essigsäure 40 pCt bei anhaltendem Kochen vollständig auf. Beim Erkalten kristallisiert das Dinitrosoresorzin indessen wieder in gelblichbraunen Kristallblättchen aus. Eine Mischung von Dinitrosoresorzin, Wasser und Diamantschwarz ist daher praktisch nicht zu verwenden, indem das schwer lösliche Dinitrosoresorzin sich abscheidet, wenn man versucht, daraus ein Farbbad herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von Glycerin zu einer Mischung von Dinitrosoresorzin und Diamantschwarz ein Präparat in Form einer Paste gewonnen werden kann, welches sich bereits in kaltem Wasser gut löst, und zwar im Verhältnis von 10 g zu 1 l Wasser. Die erhaltene Lösung läßt kein Dinitrosoresorzin auskristallisieren. Das Präparat ermöglicht es mithin, eine Stammlösung zu bereiten, mit Hilfe deren eine stets gleichmäßige Färbung, das aus dem Echtgrün des Dinitrosoresorzins und der blaustichigen Nuance des Diamantschwarz zusammen resultierende Tiefschwarz, hergestellt werden kann und hat sich deshalb als besonders praktisch für die Schwarzfärberei tierischer Faser erwiesen.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich beispielsweise wie folgt:

1 kg Dinitrosoresorzin (50 pCt Paste) wird unter Abkühlen auf 5° C mit 500 g Glycerin (doppelt destilliert 28° Bé.) mittelst

eines Rührwerks vermischt. In die leichtflüssige Masse trägt man unter Rühren 1 kg Diamantschwarz (Amino-salizylsäure-azo- α -naphthylamin, α -Naphtholsulfosäure NW) ein. Zum Färben mit dem so gewonnenen pastenförmigen Präparat wird die tierische Faser, z. B. Seide, zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde in Eisenbeize 15° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, gespült, geseift, gewaschen und sodann $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in dem mit 20 pCt Präparat beschickten Farbbad unter Zusatz von 3 ccm Essigsäure pro Liter Farbflotte umgezogen. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Temperatur des Farbbades während der ersten halben Stunde unter 30° C bleibt, nachher wird sie auf 80° gesteigert. Das Farbbad zieht wasserhell aus und wird zur echten Fixierung der Färbung mit 1 pCt Kaliumbichromat vom Gewicht der Seide versetzt und die Seide unter Umziehen $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70 bis 80° C in diesem Bade nachbehandelt. Nach gutem Spülen wird mit Öl und Zitronensaft, wie üblich, aviviert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Präparats zum Schwarzfärben tierischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Dinitrosoresorzin, Glycerin und den Diazofarbstoff aus Amino-salizylsäure-azo- α -naphthylamin und α -Naphtholsulfosäure NW (Diamantschwarz) innig miteinander vermischt.

No. 169923. (A. 10878.) KL. 8m. ANILINFARBEN- UND EXTRAKT-FABRIKEN
VORM. JOH. RUD. GEIGY IN BASEL.

Verfahren, Färbungen und Drucke mit basischen Farbstoffen lichtechter zu machen.

Vom 12. April 1904.

Ausgelegt den 15. Dezember 1904. — Erteilt den 26. Februar 1906.

In der Patentschrift 141508 ist ein Verfahren beschrieben, mit Zinkpolyglykosat lichte Färbungen herzustellen. Es wurde gefunden, daß dieses Verfahren in seiner lichtschützenden Wirkung noch übertroffen wird, wenn die Färbungen oder Drucke statt mit Zinkpolyglykosat mit einer passenden Mischung aus einem Kupfersalz und Glykose behandelt werden. Das Zinkpolyglykosat hat außerdem den Nachteil, daß es sich bei längerem Stehen braun färbt, wodurch die Reinheit der Färbungen ungünstig beeinflusst wird, während z. B. eine Lösung aus Kupfervitriol und Glykose dauernd unverändert bleibt. Kupfervitriol und Glykose, einzeln angewendet,

bewirken bei weitem nicht eine so günstige Verbesserung der Lichtechtheit als eine Kombination aus beiden Stoffen.

Beispiel 1.

Ausfärbungen auf tanningebeiztem Stoff von Kristallviolett, Methylviolett, Setocyanin, Setoglaucin, Türkisblau, Malachitgrün, Viktoria-blau, Fuchsin, Chrysoidin usw. werden mit einer Lösung von 33 g Glykose, 4 g Kupfersulfat in 1000 ccm Wasser imprägniert und getrocknet.

Beispiel 2.

Bei fertigen Farblacken aus basischen Farbstoffen wird direkt zur Druck- oder Aufstrichfarbe eine Lösung von Glykose und Kupfersulfat zugefügt.

Patent-Anspruch:

Verfahren, um Färbungen und Drucke mit basischen Farbstoffen lichtechter zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie einer Nachbehandlung mit Glykose und einem Kupfersalz unterzieht.

No. 168156. (C. 13258.) KL. 8 m. THE CALICO PRINTERS ASSOCIATION LIMITED
IN MANCHESTER.

Verfahren zum Bedrucken oder Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Faserstoffen mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen.

Vom 28. Dezember 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beizen pflanzlicher Fasern, zum Zwecke des Färbens und Druckens mit Hilfe der bekannten, direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffe, die nach den bisher üblichen Verfahren nur unvollständig auf Baumwolle und anderen pflanzlichen Stoffen fixiert werden konnten.

Die Erfindung besteht in der Verwendung von Magnesiumhydroxyd oder anderen unlöslichen Verbindungen des Magnesiums als Beizmittel.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Baumwollware oder dergl. zweckmäßig durch Klotzen oder Pfatschen mit einer Lösung eines geeigneten Magnesiumsalzes imprägniert, wofür besonders Magnesiumsulfat wegen seiner Billigkeit geeignet ist. Die Konzentration der Lösung wechselt nach der Nuance der zu erzielenden Färbung; für mittlere Töne lassen sich mit einer Lösung von etwa 1,12 spezifischen Gewichts gute Resultate erzielen; für dunklere Töne verwendet man eine stärkere, für hellere eine verdünntere Lösung. Nach der Imprägnierung der Ware mit der Lösung des Magnesiumsalzes wird, wenn nötig, getrocknet; um das Magnesium als Hydroxyd auf der Ware niederzuschlagen, verwendet man ein geeignetes alkalisches Fällungsmittel, beispielsweise eine Natronlauge von 1,06 spezifischen Gewichts, wenn zum Imprägnieren eine Magnesiumsalzlösung von 1,12 spezifischen Gewichts benutzt wurde. Bei Verwendung des Magnesiumsalzes einer flüchtigen Säure (Magnesiumacetat, Magnesiumformiat, Magnesiumsulfid) kann man die Fixierung des Hydroxyds durch Dämpfen oder ein entsprechendes Verfahren vornehmen.

Um eine andere unlösliche Magnesiumverbindung als Magnesiumhydroxyd zu bilden, verwendet man irgendein geeignetes Fällungsmittel, bei dessen Anwendung ein unlösliches

Magnesiumsalz entsteht; beispielsweise kann man bei Anwendung einer Magnesiumsalzlösung von 1,12 spezifischen Gewichts eine Natriumsilikatlösung von etwa 1,08 spezifischen Gewichts anwenden.

Nachdem man die Ware, wenn erforderlich, gewaschen und getrocknet hat, färbt oder druckt man mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen in irgendeiner der für Kattundruck bekannten Weisen.

Man kann auch die Ware zuerst in bekannter Weise mittelst substantiver Farbstoffe färben oder drucken und dann erst die Imprägnierung und Fixierung der Magnesiumbeize, wie oben beschrieben, vornehmen.

Es hat sich gezeigt, daß Magnesiumhydroxyd die besten Resultate gibt, daß aber auch andere unlösliche Magnesiumverbindungen immer noch bessere Resultate geben als die bisherigen Verfahren.

Es ist zu bemerken, daß nur unlösliche Magnesiumverbindungen, nicht aber lösliche Salze die Eigenschaft besitzen, als Fixiermittel benutzt werden zu können. Demnach ist das vorliegende Verfahren grundsätzlich von denjenigen der Patentschriften 49174, 50463, 52858 und 52873 verschieden. Andererseits ergab sich das vorliegende Verfahren auch nicht ohne weiteres aus den Angaben in Loewenthal, Handbuch der Färberei, 1900, Bd. II, S. 867, Abs. 2, Zeile 3 und 4.

Die Erfindung soll nicht auf die in der Beschreibung erwähnten Einzelheiten beschränkt sein. Daß die Reihenfolge der Verfahrensstufen umgekehrt werden kann, ist bereits erwähnt worden. Die Erfindung besteht allgemein in der Verwendung unlöslicher Magnesiumverbindungen, insonderheit Magnesiumhydroxyd als Beize für substantive Farbstoffe für die Zwecke des Färbens oder Druckens auf pflanzlichem Fasermaterial.

Man kann z. B. die Ware zuerst mit einer Magnesiumsalzlösung imprägnieren und trocknen, worauf man mit Farbstoff behandelt und dann gleichzeitig die Beize mit dem Farbstoff in einer Verfahrensstufe mit Hilfe eines Fällungsmittels oder durch Dämpfen oder dergl. fixiert.

Ebenso kann man auch den Farbstoff gleichzeitig mit dem Magnesiumsalz einer flüchtigen Säure aufbringen und die Bildung der Beize gleichzeitig mit dem Fixieren dieser und des Farbstoffs durch Dämpfen und dergl. vornehmen.

Auch sind die angegebenen Konzentrationsverhältnisse der Lösung nur als Beispiele aufzufassen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Drucken oder Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Faserstoffen mit direkt ziehenden oder substantiven Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder vor oder nach dem Bedrucken bzw. Färben unlösliche Magnesiumverbindungen, insbesondere Magnesiumhydroxyd, auf der Faser niederschlägt.

No. 164504. (A. 11028.) Kl. 8 m.

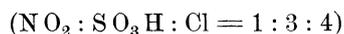
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zum Färben von Leder.

Vom 5. Juni 1904.

Ausgelegt den 11. Mai 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Es hat sich gezeigt, daß die Diphenylamin-derivate, welche man durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure



mit m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin oder Chlor-m-phenylendiamin und darauf folgende Reduktion des entstehenden Nitrokörpers erhält, zum Färben von Leder infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit Verwendung finden können. Die vorgenannten Substanzen erzeugen auf Leder unter gleichzeitiger Anwendung von Oxydationsmitteln graublau bis blauschwarze Töne, wobei ein vollständiges Durchfärben des Leders stattfindet. Sie eignen sich vor allem zum Färben von Chromleder. Das Färben geschieht in der Weise, daß man das Leder der Einwirkung einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Diphenylamin-abkömmlinge bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Chromat, Eisensalzen, unterwirft. Behandelt man gewöhnliches Leder, welches nur einer Tanningerbung unterzogen wurde, in gleicher Weise, so wird das Leder nicht schwarz oder blauschwarz, sondern grau oder grauschwarz gefärbt. In beiden Fällen hat man es in der Hand, durch Zusatz eines geeigneten Farbstoffes den Ton der Färbung zu nuancieren.

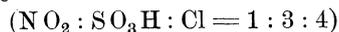
Von dem Verfahren der Patentschrift 149676 unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß dort ein di-p-substituiertes Derivat des Diphenylamins, nämlich das p-Amido-p-oxydiphenylamin, zur Verwendung gelangt, während hier ein p-m-Disubstitutionsprodukt des Diphenylamins benutzt wird. Außerdem unter-

scheiden sich die hier verwendeten Substanzen von den im Verfahren der vorerwähnten Patentschrift benutzten noch dadurch, daß hier Sulfosäuren verwendet werden, während die im Verfahren der Patentschrift 149676 angewendete Substanz keine Sulfogruppe enthält.

Abgesehen davon handelt es sich in jenem bekannten Verfahren um das Färben von Pelzen, Haaren, Federn und ähnlichem Material; als solch ein ähnliches Material läßt sich das Leder nicht bezeichnen. Es ist ferner hervorzuheben, daß sich das p-Amidooxydiphenylamin zum Färben von Leder nicht in der Weise benutzen läßt, wie die im vorliegenden Verfahren verwendete m-Diaminsulfosäure des Diphenylamins. Insbesondere wird bei gleichzeitiger Anwendung von Oxydationsmitteln, wie dies bei Ausführung des vorliegenden Verfahrens geschieht, chromgares Leder bei Behandlung mit p-Amidooxydiphenylamin sehr unegal und ganz mißfarbig gefärbt, während die Verwendung der m-Diamin-Verbindungen ein schönes Blauschwarz erzeugt. Ebenso wird bei Behandlung von lohgarem Leder mit p-Amidooxydiphenylamin unter Zusatz von Chrombeize ein schmutziges und unbrauchbares Grauschwarz erhalten, während nach dem vorliegenden Verfahren eine blauschwarze Färbung erzielt wird. Umgekehrt färbt p-Amidooxydiphenylamin nach dem Verfahren der Patentschrift 149676 Haare tief-schwarz, während die hier benutzten Diaminsulfosäuren in diesem Falle eine kaum nennenswerte Färbung ergeben. Aus dieser Patentschrift ließ sich also für das vorliegende Verfahren nichts entnehmen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Leder, darin bestehend, daß man daß Leder mit Lösungen der durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure



und m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin

oder Chlor-m-phenylendiamin und darauffolgende Reduktion entstehenden Amidodiphenylaminsulfosäuren bei Gegenwart von Oxydationsmitteln mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Teerfarbstoffen behandelt.

Fr. P. 353350 vom 13. April 1905.

No. 178295. (A. 12675.) Kl. 8 m.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zum Färben von Haaren.

Vom 22. Dezember 1905.

Ausgelegt den 12. Juli 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Eines der am meisten gebrauchten Haarfärbemittel für menschliche Haare ist das Pyrogallol. Es erzeugt in wäßriger Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalien und Metallsalzen braune Färbungen.

Da das Pyrogallol ein ziemlich giftiger Körper ist, der auch bei äußerer Anwendung leicht sehr heftige Krankheitserscheinungen hervorruft (vergl. Lewin, Nebenwirkungen der Arzneimittel, II. Aufl., Seite 755), so stehen der Anwendung des Pyrogallols als Mittel zum Färben menschlicher Haare sehr erhebliche Bedenken entgegen.

Es wurde nun gefunden, daß die Pyrogallolsulfosäure, welche z. B. nach der Angabe von Schiff (Annalen 178, Seite 179) hergestellt werden kann und die, wie alle sulfurierten Phenole, viel weniger giftig als das unsulfurierte Produkt ist, ein vorzügliches Ersatzmittel für Pyrogallol als Haarfärbemittel darstellt.

Pyrogallolsulfosäure färbt menschliches oder tierisches Haar in Form der wäßrigen, neutralen oder schwach alkalischen Lösung ihrer Alkalisalze schön rötlichbraun an. Die Färbungen sind ebenso kräftig und waschecht wie die mit Pyrogallol erzeugten.

Zum Färben von menschlichem Haar verfährt man z. B. nach folgender Vorschrift:

1 Gewichtsteil Pyrogallolsulfosäure wird in 15 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Gewichtsteil kalzinierter Soda aufgelöst. Mit dieser Lösung wird das vorher vom Fett durch Auswaschen möglichst befreite Haar befeuchtet und die Lösung auf dem Haar eintrocknen gelassen. Nach mehreren Stunden wird das Haar durch Spülen und Waschen von der überschüssigen Farblösung befreit. Die erhaltene Färbung ist ein schönes rötliches Braun.

Die Bildung der Farbe kann durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoff-superoxyd, zu der Farblösung beschleunigt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man dieselben mit Lösungen von Salzen der Pyrogallolsulfosäure in Gegenwart oder Abwesenheit überschüssiger Alkalien oder oxydierender Agentien behandelt.

Fr. P. 366427 vom 19. Mai 1906.

No. 179881. (A. 12142.) Kl. 8 m.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zum Färben von Haaren.

Vom 22. Juni 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 19. November 1906.

Um menschliche Haare in den verschiedenen Nuancen von schwarz oder braun zu färben, verwendete man bisher vielfach Diamine und Aminoxyverbindungen der Benzolreihe oder auch Substitutionsprodukte dieser Stoffe, nämlich p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin,

p-Aminophenol, Methyl-p-aminophenol und p-Aminodiphenylamin.

Die Anwendung dieser Substanzen war jedoch mit verschiedenen Nachteilen verbunden. Das wohl noch am häufigsten zum Färben menschlicher Haare dienende p-Phenylendiamin

ist bekanntlich giftig; es war deshalb bei seiner Verwendung große Vorsicht geboten, und es mußte insbesondere vermieden werden, daß bei etwa vorhandenen, selbst kleinen Verletzungen der Haut die organische Base in die Blutbahn gelangen konnte. Aber auch auf die unverletzte Haut wirkte die Lösung schädlich, und es sind Reizwirkungen, wie das Auftreten von Ekzemen, infolge der Benutzung solcher Lösungen zum Färben menschlicher Haare häufig beobachtet worden. Das letztere gilt auch von allen anderen obengenannten Substanzen; auch wenn sie innerlich nicht giftig wirken, sind sie doch sämtlich nicht frei von einer mehr oder minder starken Reizwirkung und der hieraus entspringenden Fähigkeit, Dermatitis zu erzeugen. Schließlich kommt noch, was die Form der Anwendung dieser Produkte selbst betrifft, in Betracht, daß die genannten Substanzen entweder in Wasser unlöslich oder nur sehr schwer löslich sind, und daher die Anwendung einer gebrauchsfähigen, schwach alkalischen Lösung unter Verwendung von Wasser allein Schwierigkeiten begegnete oder unmöglich war und infolgedessen die Zuhilfenahme von Alkohol erforderlich war. Dies hat außer dem höheren Preise ein ungleichmäßiges, streifiges oder fleckiges Färben zur Folge.

Es hat sich nun die unerwartete Tatsache gezeigt, daß die Sulfosäuren der eben genannten Gruppen von Körpern sich gleichfalls zum Färben von Haaren verwenden lassen und die oben besprochenen Nachteile jener Substanzen nicht besitzen. War es schon eine nicht vor auszusehende Tatsache, daß die Sulfosäuren jener Substanzen Färbungen liefern, welche den gestellten Echtheitsansprüchen, besonders was Waschechtheit betrifft, genügen, so ergab die weitere Prüfung das praktisch sehr wichtige Resultat, daß diese Sulfosäuren ohne nachteilige Wirkung auf die Gesundheit sind; denn sie besitzen weder die Giftigkeit der un-sulfurierten Produkte, noch erzeugen sie, wie klinische Versuche gezeigt haben, selbst bei längerer Berührung mit der menschlichen Haut Reizwirkungen auf diese. Da die Sulfosäuren leicht lösliche Alkalisalze bilden, so lassen sich mit ihnen ohne jegliche Schwierigkeit gebrauchsfertige alkalische Lösungen herstellen, und es liegt sonach die Möglichkeit vor, konzentriertere Vorratslösungen zu bereiten, aus welchen man vor dem Gebrauch jederzeit durch Verdünnen die jeweils erforderliche Farblösung haben kann.

Die Substanzen, welche sich für den eben genannten Zweck als geeignet erwiesen haben, sind die Monosulfosäuren des p-Phenyldiamins und p-Toluyldiamins, des o- und p-Aminophenols, des p-Aminodiphenylamins und seiner Homologen. Das Färben von Haaren mit den Lösungen dieser Salze kann

mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln erfolgen; es können fernerhin zur Erzeugung beliebiger Nuancen Gemische der verschiedenen Sulfosäuren der eben genannten Stoffe benutzt werden.

Die Verwendung der vorgenannten Produkte zum Färben von Haaren ist in folgenden Beispielen beschrieben:

Beispiel 1.

4 Gewichtsteile p-Phenyldiaminmonosulfosäure und 2 Gewichtsteile kohlen-saures Natrium werden in 100 Teilen Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit einem halben Volum 3 prozentiger Wasserstoffsperoxydlösung versetzt und das Haar sofort mit der Mischung durchtränkt. Die entstehende Färbung ist braun mit violettrottem Stich.

Beispiel 2.

Ersetzt man in Beispiel 1 die p-Phenyldiaminmonosulfosäure durch die gleiche Gewichtsmenge o-Aminophenolmonosulfosäure, so erzielt man ein wasch- und reibehtes gelbliches Blond.

Beispiel 3.

4 Gewichtsteile der p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure von Fränkel und Spiro (Patentschrift 77536), 2 Gewichtsteile kohlen-saures Natrium und 3 ccm Natriumbisulfid-lösung von 30° Bé. werden gelöst in 100 Teilen Wasser. Es wird ausgefärbt unter Zusatz von 1/2 Volum Wasserstoffsperoxydlösung. Die Ausfärbung ist echt, die Nuance braun mit einem Stich ins Rötliche.

Auch ohne Wasserstoffsperoxydzusatz findet durch den Luftsauerstoff allmähliche, aber viel langsamere Färbung statt.

In diesem Beispiel läßt sich die vorerwähnte Sulfosäure ohne wesentliche Änderung der Nuance ersetzen durch die p-Aminodiphenylaminmonosulfosäure von P. Fischer (Ber. XXIV, 3800) oder durch p-Aminotolylphenylaminmonosulfosäure.

Mischt man die Lösungen 3 und 2 zu gleichen Teilen, so ergibt die Ausfärbung ein reines Braun.

Beispiel 4.

40 g Aminodiphenylaminmonosulfosäure, durch Sulfurieren aus p-Aminodiphenylamin erhalten, werden in 20 g kohlen-saurem Natrium und Wasser zum Liter gelöst. Die Lösung wird unmittelbar vor der Benutzung mit 1/2 Volum Wasserstoffsperoxydlösung von 3 pCt gemischt. Die Ausfärbung auf Menschenhaar ist bereits nach einer halben Stunde fast schwarz. Beim Auswaschen des Haares geht nur ein kleiner Teil mit violetter Farbe herunter.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit Lösungen von Monosulfosäuren des p-Phenylendiamins und p-Toluyldiamins, des o- und p-Aminophenols, des p-Aminodiphenylamins und seiner Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit oxydierender Agentien behandelt.

361635 vom 19. Juli 1905. Vergl. E. Erdmann und F. Tomaszewski, Münch. med. Wochenschr. 1906, S. 359. Lösungen von Amino-diphenylaminsulfosaurem Natrium und o-Aminophenolsulfosaurem Natrium kommen als Eugatol in den Handel. Über die Darstellung der Amino-diphenylaminsulfosäure vergl. auch D. R. P. 181179 S. 126.

No. 162625. (F. 18194.) KL. 8 m. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Erzeugung von blauen, violetten und schwarzen Farbstoffen durch Oxydation
auf der Faser.

Vom 14. November 1903.

Ausgelegt den 30. März 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß auf der Faser neue Farbstoffe, und zwar von blauen, violetten und schwarzen Nuancen erhalten werden, wenn man p-Amidodiphenylamin oder seine Derivate zusammen mit primären, sekundären oder tertiären m-Amidophenolen oder

mit alkylierten m-Phenylendiaminen oder mit Phenolen, Naphtholen oder Oxykarbonsäuren auf der Faser oxydiert. Die erhaltenen Färbungen sind von großer Seif-, Soda-, Säure- und Lichtechtheit.

So erhält man z. B. aus:

p-Amidodiphenylamin	mit m-Oxydiphenylamin	Blauschwarz,
p-	- m-Oxyphenyl-o-toluidin	Blauschwarz,
p-	- m-Oxydiäthylanilin	Grünlichblau,
p-	- Dimethylamido-p-kresol	Grünlichblau,
p-	- m-Amido-p-tolylphenylamin	Rötlichblau,
p-	- Methyl-m-amido-p-toluidin	Violett,
p-	- Diphenyl-m-phenylendiamin	Blau,
p-	- m-Diamidocarbazol	Schwarz,
p-	- Resorzin	Indigoblau,
p-	- α -Naphthol	lebhaftes Blau,
p-	- β -Naphthol	Rötlichblau,
p-	- Dioxynaphthalin-2·7	Blau,
p-	- R-Salz	Schwarz,
p-	- Gallussäure	Blau,
p-	- Gallussäuremethylester	Blau,
p-	- Gallamidsäure	Blau.

An Stelle von p-Amidodiphenylamin lassen sich auch verwenden: p-Amidomethyldiphenylamin, p-Amidotolylphenylamin, p-Amido-p-oxydiphenylamin, Diamidodiphenylamin, Dimethyldiamidodiphenylamin und die übrigen analogen oder homologen Derivate der Diphenylaminreihe.

In der Patentschrift 37661 der Klasse 8 ist ein Verfahren beschrieben, wonach man durch Oxydation von p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin oder Thio-p-phenylendiamin mit Anilin oder o-Toluidin usw. neue braunschwarze bis blauschwarze Farbstoffe erhalten soll; tatsächlich erhält man aber nur wechselnde Mischungen von dem durch Oxydation von p-Phenylendiamin entstehenden Braun mit Anilinoxidationsschwarz.

Nach dem vorliegenden Verfahren dagegen entstehen keine Mischungen, sondern neue Kondensationsprodukte von ganz verschiedenen Nuancen und Eigenschaften.

Während man nämlich bei der Oxydation von p-Amidodiphenylamin, p-Amido-p-oxydiphenylamin oder p-Diamidodiphenylamin usw. für sich auf der Faser schwarze Farbstoffe erhält, die in der Patentschrift 134559 genau beschrieben sind, entstehen bei gemeinsamer Oxydation eines dieser Diphenylamin-derivate mit einem der im vorliegenden Verfahren genannten Amine oder Phenole usw. anders gefärbte Kondensationsprodukte, z. B. mit Resorzin lebhaft blaue Farbstoffe, mit m-Amido-p-tolylphenylamin violette Farbstoffe usw.

Es soll besonders hervorgehoben werden, daß die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Farbstoffe säurebeständig sind und infolgedessen nichts mit den Indophenolen der Patentschrift 15915, Klasse 22 und der amerikanischen Patentschrift 723154 gemein haben, die bekanntlich von Säuren zerstört werden.

Zur Herstellung der Farben verfährt man in der Weise, daß man die beiden zur Oxydation bestimmten Komponenten entweder für sich oder zusammen löst, mit einem Verdickungsmittel zu einer Druckfarbe oder einem Klotzbad verrührt und die Oxydationsmittel zufügt. Sodann wird die Mischung auf das zu färbende Material (pflanzliche und tierische Fasern) aufgedruckt oder geklotzt, getrocknet und entweder durch längeres Verhängen in warmen Räumen oder durch Dämpfen die Farbe entwickelt und gleichzeitig in der Faser fixiert.

Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man die einzelnen Komponenten nacheinander auf die Faser bringt und dann gemeinsam oxydiert.

Als Oxydationsmittel haben sich Chlorate mit oder ohne Zusatz von Sauerstoffüberträgern als besonders geeignet erwiesen.

Ebenso wie bei dem unvergrünlichen Oxydationsschwarz aus den Diphenylaminderivaten für sich bedarf man auch hier zur Oxydation keiner freien Mineralsäure, sondern nur saurer Salze, wie z. B. Aluminiumchlorid, welche genügen, um die Reaktion einzuleiten, so daß ein Angreifen der Faser nicht erfolgt. Die meisten der auf diese Weise auf der Faser erzeugten Farbstoffe sind so schwer bzw. unlöslich, daß sie ohne Beizen ganz echt fixiert werden, doch können die Farbstoffe mit stark basischen Gruppen, wie die eine Dialkylamidogruppe enthaltenden Farbstoffe auch unter Mitverwendung von Tannin, ferner die Farbstoffe, welche Karboxyl und Hydroxylgruppen in o-Stellung enthalten, auch mittelst Chrombeizen befestigt werden.

Beispiele von Druckfarben.

Blauschwarz:

{	12 g p-Amidodiphenylamin,
	12 g m-Oxydiphenylamin,
	50 ccm Essigsäure 50 prozentig,
	40 ccm Milchsäure 50 prozentig,
	30 ccm Alkohol,
	600 g saure Stärkeverdickung,
	25 g Natriumchlorat,
	50 ccm Wasser,
	15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
	15 ccm Cerchlorid 20 prozentig,
<hr/>	
	151 ccm Wasser,
<hr/>	
	1000 g.

Indigoblau:

{	12 g p-Amidophenylamin,
	25 g Resorzin,
	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
	30 ccm Milchsäure 50 prozentig,
	600 g saure Stärke,
	20 g Glyzerin,
	15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
	5 g Cerchlorid 43° Bé.,
	10 g Natriumchlorat,
	183 ccm Wasser,
<hr/>	
	1000 g.

Chromblau:

{	12 g p-Amidodiphenylamin,
	12 g Gallussäuremethylester,
	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
	30 ccm Milchsäure 50 prozentig,
	30 ccm Alkohol,
	600 g saure Stärke,
	13 g Natriumchlorat,
	26 ccm Wasser,
	12 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
	8 ccm Cerchlorid 43° Bé.,
97 ccm Wasser,	
60 ccm Chromacetat 20° Bé.,	
<hr/>	
	1000 g.

Grünlichblau:

{	12 g p-Amidodiphenylamin,
	11 g m-Oxydiäthylanilin,
	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
	30 ccm Milchsäure 50 prozentig,
	600 g saure Stärke,
	20 g Glyzerin,
	15 g Natriumchlorat,
	30 ccm Wasser,
	20 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
	5 ccm Cerchlorid 43° Bé.,
30 g Tannin,	
127 ccm Wasser,	
<hr/>	
	1000 g.

Violett:

{	10 g p-Amido-p-oxydiphenylamin,
	10 g m-Amido-p-tolylphenylamin,
	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
	40 ccm Milchsäure 50 prozentig,
	600 g saure Stärke,
	20 g Glyzerin,
	6,6 g Natriumchlorat,
	13 ccm Wasser,
	20 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
	5 ccm Cerchlorid 43° Bé.,
166 ccm Wasser,	
10 g Tannin,	
<hr/>	
	1000 g.

Die Druckfarben werden auf gebleichtem Stoff gedruckt, getrocknet, etwa 2 Minuten im Mather-Platt gedämpft, eventuell durch ein Antimonbad passiert, gewaschen und geseift.

Beispiele von Färbungen.

Blauschwarzklotzung auf Halbseide:

{	100 g Tragantwasser (60 g i. L.),
	200 ccm Wasser,
{	18 g p-Amidodiphenylamin,
	18 g m-Oxydiphenylamin,
	100 ccm Essigsäure 8° Bé.,
	40 ccm Milchsäure 50 prozentig,
{	50 ccm Alkohol,
	30 g Natriumchlorat,
{	60 ccm Wasser,
	15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
{	2 ccm Kupferchlorid 40 Bé.,
	400 ccm Wasser,

auf ein Liter einstellen.

Blauklotzung:

{	100 g Tragantwasser (60 g i. L.),
	200 ccm Wasser,
{	12 g p-Amidophenylamin,
	7,2 g Resorzin,
	100 ccm Essigsäure 50 prozentig,
	40 ccm Milchsäure 50 prozentig,
{	50 ccm Alkohol,
	30 g Natriumchlorat,
{	50 ccm Wasser,
	15 ccm Aluminiumchlorid 30° Bé.,
{	10 ccm Cerchlorid 20 prozentig,
	400 ccm Wasser,

auf ein Liter einstellen.

Der Stoff wird am Foulard mit dem Klotzbad gefärbt, getrocknet und am Trockenzylinder oder im Mather-Platt entwickelt.

Ebenso wie auf Baumwolle kann man das neue Verfahren auch auf Seide und Wolle und gemischten Stoffen anwenden, nur muß man bei wollhaltigen Stoffen auf die reduzierende Wirkung der Wollfaser Rücksicht nehmen und die Chloratmenge entsprechend erhöhen bzw. chlorierten oder gesäuerten Wollstoff anwenden.

Reserven werden durch Aufdruck oder Vordruck von reduzierenden Agentien, wie Kaliumsulfid, Hydrosulfid oder Zinnsalz erhalten und können mit anderen Farbstoffen, die der Reduktion widerstehen, in bekannter Weise bunt illuminiert werden.

Das vorliegende Verfahren hat auch den Vorteil, daß man es sehr gut mit dem Verfahren zur Erzeugung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampfschwarz auf der Faser kombinieren kann, wodurch man das Schwarz beliebig nuancieren kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von echten blauen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf den vegetabilischen oder animalischen Fasern, gekennzeichnet durch gemeinsame Oxydation von p-Amido- oder p-Amidooxy- oder p-Diamidoderivaten der Diphenylaminreihe mit primären, sekundären oder tertiären m-Amidophenolen, m-Diaminen, Phenolen oder Oxykarbonsäuren mit oder ohne Zusatz von Tannin oder Metallbeizen, indem man die beiden Komponenten entweder nacheinander oder gleichzeitig im Färbe- oder Druckwege mit den nötigen Oxydationsmitteln auf die Faser bringt, trocknet und durch Hitze oder Dampf innerhalb der Faser entwickelt und fixiert.

No. 162626. (F. 18325.) KL. 8m. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Erzeugung von violetten und blauen Farbstoffen durch Oxydation auf der Faser.

Zusatz zum Patente 162625 vom 14. November 1903.

Vom 20. Dezember 1903.

Ausgelegt den 30. März 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

In dem Patent 162625 ist ein Verfahren zur Darstellung von blauen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser beschrieben, nach welchem das p-Amidodiphenylamin oder seine Derivate zusammen mit primären, sekundären oder tertiären m-Amidophenolen, oder

mit alkylierten m-Phenylendiaminen oder mit Phenolen, Naphtholen oder Oxykarbonsäuren auf der Faser oxydiert werden.

Bei der weiteren Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, daß man durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodiphenyl-

amin oder seiner Derivate mit o-Amidophenoläthern ebenfalls neue violette und blaue Farbstoffe auf der Faser erhält, die auch ohne Tannin sich durch ganz hervorragende Seif- und Sodaechtheit auszeichnen.

Als Beispiele für o-Amidophenoläther werden genannt: o-Anisidin, o-Phenetidin, Di-o-amidophenoläthylenäther, o-Amidophenolbenzyläther, o-Amidophenol- (o- oder p-) Chlorbenzyläther.

Ebenso wie die nach dem Verfahren des Hauptpatents erzielten Farbstoffe sind auch die hier darstellbaren Produkte säurebeständig und haben deshalb nichts mit den Indaminen der Patentschriften 15915 und 19231 Klasse 22 und der amerikanischen Patentschrift 723154 gemein, die von Säuren zerlegt werden.

Bei der Herstellung der Druckfarben und Klotzbäder und der Ausführung des Verfahrens

Beispiel 1.

Klotzfarbe:

{	100 g Tragantwasser, 60 g im Liter,
{	200 g Wasser,
{	12 g p-Amidodiphenylamin,
{	8 g o-Anisidin,
{	100 ccm Essigsäure, 8° Bé.,
{	30 ccm Milchsäure, 50 prozentig,
{	14 g Natriumchlorat,
{	28 ccm Wasser,
{	10 ccm Aluminiumchlorid, 30° Bé.,
{	6 ccm Cerchlorid, 20 prozentig,
{	492 ccm Wasser

1 Liter.

Auf gebleichten Stoff gedruckt, getrocknet, 3 Minuten oder 1 Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und geseift.

Patent-Anspruch:

Eine weitere Ausbildung des durch das Patent 162625 geschützten Verfahrens zur Erzeugung von echten violetten und blauen

verfährt man in der in dem Patent 162625 ausführlich beschriebenen Weise.

Diese neuen auf der Faser erzeugten Farbstoffe sind für die Textilindustrie von großem Werte, da man damit auf einfache und billige Weise echte blaue und violette Färbungen herstellen kann, die insbesondere die schätzenswerte Eigenschaft besitzen, sich vorzüglich weiß und farbig reservieren zu lassen.

Die besten Weißreserven wurden bis jetzt mit Kaliumsulfid oder Hydrosulfid enthaltenden Druckfarben erhalten, denen man zur Erzielung von Buntreserven die bekannten, gegen diese Reduktionsmittel beständigen Farbstoffe zusetzen kann.

Der Stoff wird am Foulard geklotzt, in der Hotflue oder am Trockenzylinder getrocknet, 3 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gewaschen und geseift.

Beispiel 2.

Druckfarbe:

{	600 g saure Stärkeverdünnung,
{	20 g Glycerin,
{	13,7 g o-Phenetidin,
{	9 g p-Amidodiphenylamin,
{	100 ccm Essigsäure, 8° Bé.,
{	30 ccm Milchsäure, 50 prozentig,
{	14 g Natriumchlorat,
{	28 ccm Wasser,
{	15 ccm Aluminiumchlorid, 30° Bé.,
{	8 ccm Cerchlorid, 20 prozentig,
{	163 ccm Wasser

1 Kilo.

Farbstoffen durch Oxydation auf den vegetabilischen oder animalischen Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Amidodiphenylamin oder dessen Derivate an Stelle mit den in dem Patent 162625 angeführten Verbindungen hier mit o-Amidophenoläthern entweder mit oder ohne Tanninzusatz auf der Faser im Färbe- oder Druckwege oxydiert.

No. 164123. (B. 36597.) KL. 8 n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Erzeugung echter Braunnancen auf Baumwolle.

Vom 6. März 1904.

Ausgelegt den 15. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Es hat sich gezeigt, daß man mit 1.5-Dioxy-naphthalin sehr echte Braunnancen im Baumwolldruck erzeugen kann, wenn man es in alkalischer Lösung aufdruckt. Ob der

Druckmischung alkalische Beizen zugesetzt werden oder nicht, ist dabei ohne wesentlichen Einfluß.

Beispiele:

Beispiel 1.

40 g	1·5-Dioxynaphthalin,
40 g	Natronlauge 40° Bé.,
220 g	Wasser,
700 g	Tragantschleim 5 pCt,
<hr/>	
1000 g.	

Man dämpft bei etwa 0,2 Atm. 1 Stunde, spült und seift.

Beispiel 2.

40 g	1·5-Dioxynaphthalin,
40 g	Natronlauge 40° Bé.,
170 g	Wasser,
700 g	Tragantschleim 5 pCt,
50 g	alkalische Chrombeize 21° Bé.,
<hr/>	
1000 g.	

Man dämpft bei etwa 0,2 Atm. ungefähr 1 Stunde, spült und seift.

Die so erhaltenen Braunnuancen besitzen eine sehr gute Wasch-, Licht- und Chlor-echtheit.

Das vorliegende Verfahren ist verschieden von demjenigen der Patentschrift 51073. Das letztere betrifft die Erzeugung braunschwarzer Färbungen auf Haaren und Federn, also auf tierischem Substrat, und besteht darin, daß die genannten Materialien unter anderem mit 1·5-Dioxynaphthalin in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur imprägniert und hierauf der Wirkung des

Luftsauerstoffes — ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur — ausgesetzt werden. Bei dem vorliegenden Verfahren dagegen werden auf Baumwolle, also auf pflanzlicher Faser, echte Braunfärbungen durch Aufdrucken von 1·5-Dioxynaphthalin in alkalischer Verdickung (eventuell unser Zusatz alkalischer Beizen) und nachfolgendes Dämpfen erzeugt. Erst durch letztere Operation wird der angestrebte Effekt der Herstellung wasch-, licht- und chlorechter Braunfärbungen auf Baumwolle erzielt.

Das vorliegende Verfahren ließ sich aber auch nicht etwa von demjenigen der genannten Patentschrift ableiten. Selbst wenn man nämlich das für die tierische Faser bestimmte Verfahren auf die Baumwollfärberei oder die Baumwoll-druckerei überträgt und demgemäß Baumwolle mit einer alkalischen Lösung des 1·5-Dioxynaphthalins tränkt oder bedruckt und der bloßen Einwirkung des Luftsauerstoffes aussetzt, so erhält man zwar ebenfalls Braunfärbungen; diese sind aber so unecht, daß sie bereits beim Spülen mit kaltem Wasser in ein helles Oliv übergehen. Demgegenüber ist das nach dem vorliegenden Verfahren durch Dämpfen fixierte Braun zunächst von vornherein von wesentlich satterem Ton und sowohl beim Spülen wie beim Seifen vollkommen echt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung echter Braunnuancen auf Baumwolle, darin bestehend, daß man 1·5-Dioxynaphthalin in alkalischer Lösung mit oder ohne Zusatz alkalischer Beizen aufdruckt und dämpft.

No. 176062. (Sch. 23096.) KL. 8n. HENRI SCHMID IN MÜLHAUSEN I/ELS.

Verfahren zur Erzeugung von echtem Braun in der Färberei und Druckerei.

Vom 21. Dezember 1904.

Ausgelegt den 28. Dezember 1905. — Erteilt den 3. September 1906.

Das p-Phenylendiamin ist bis jetzt in der Färberei nur in Verbindung mit Anilin zur Erzeugung von unvergrünlichem Anilinschwarz angewendet worden (Patentschrift 37661).

Hingegen fand diese Base bis jetzt in der Textilindustrie weder in der Färberei noch in der Druckerei Verwendung zur Erzeugung brauner Färbungen.

Die große Echtheit, welche die durch Oxydation von p-Phenylendiamin erzeugten braunen Farben zeigen, hätte schon längst zu einer praktischen Verwendung des letzteren geführt, wenn nicht gewisse Schwierigkeiten

hindernd im Wege gestanden hätten. Arbeitet man schlechtweg nach dem Vorbild des Anilinschwarz — Oxydation der salzsauren Salze mit Chloraten und Sauerstoffüberträgern —, so erhält man durchaus unbeständige Farben und bei der Oxydation starke Korrosion der Faser.

Dementsprechend ist auch in Sansone: Der Zeugdruck, 1890, Seite 194 bis 195, angegeben, daß die zahlreichen Versuche, andere Basen als Anilin zur Erzeugung echter Oxydationsfarben zu benutzen, von wenig Erfolg begleitet gewesen seien und daß auch die

bei der Erzeugung von Braun aus p-Phenylendiamin bestehenden Schwierigkeiten nicht überwunden seien.

Es wurde nun gefunden, daß man zu ausgezeichneten Ergebnissen gelangt, wenn bei Verwendung des salzsauren p-Phenylendiamins ein großer, selbst überwiegender Teil der Säure abgestumpft wird, oder aber, wenn die Base im freien Zustande verwendet wird.

Paraphenylendiaminchlorhydrat gibt, falls 40 bis 75 pCt der gebundenen Salzsäure durch Zusatz von Natriumacetat, -formiat und dergl. umgesetzt sind, mit Natriumchlorat und Spuren von Vanadium versetzt durch Lüften oder kurzes Dämpfen Braun. Z. B. liefern 30 bis 40 g kristallisiertes salzsaures p-Phenylendiamin, gemischt mit 20 bis 30 g Natriumacetat, 20 bis 30 g Natriumchlorat und 1 bis 10 mg Ammonvanadat per Liter Bad beim Klotzen, Trocknen und Dämpfen im kleinen Mather-Platt ein sattes seifenechtes Braun ohne Schwächung der Faser.

Aber selbst das auf die angegebene Weise gänzlich von Mineralsäure befreite Salz oder auch die freie Paraphenylendiaminbase vermögen in Gegenwart von Chlorammonium, Alkalichlorat und sehr geringen Mengen Vanadium im Druck und in der Glattfärberei bei der angegebenen Arbeitsweise Braun zu erzeugen.

Die Erzeugung eines soliden ätzbaren Brauns in Art des Prudhomme-Schwarz ist ein längst bearbeitetes Problem. Im Anilinschwarzartikel nach Prudhomme ist seit langem eine Erschlaffung eingetreten; eine andere Grundfarbe an Stelle des Schwarz gesetzt, würde bei sonst ähnlichen Bedingungen der Fabrikation und der Eigenschaften auf Erfolg zu rechnen haben; namentlich würde ein derart ätzbares und bunt illuminiertes Braun einem längst empfundenen Bedürfnisse abhelfen. Hierzu scheint das Paraphenylendiaminbraun berufen.

Hierbei kann jedoch die traditionelle Reaktion nicht dienen, die beim Anilinschwarz nach Prudhomme so vorzügliche Dienste leistet, nämlich die Verwendung des Ferrocyankaliums, welches der vorzeitigen Oxydation der aromatischen Base in der Flotte und auf der Faser entgegenarbeitet. Gelbes Blutlaugensalz fällt die Lösungen der p-Phenylendiaminsalze und ist daher für den vorliegenden Zweck nicht zu gebrauchen.

Um ein Klotzbad für Stückware herzustellen, geht man wiederum vom stark abgestumpften Paraphenylendiaminchlorhydrat aus und setzt zu diesem Chlorat und Vanadiumsalz, wie oben angegeben. Durch einen geringen Zusatz von Hydrosulfit NF, Rongalit C oder anderen Formaldehydsulfoxylatpräparaten (Bisulfit wirkt ähnlich) wird das

eventuell bräunlich oder rötlich gefärbte Bad vollständig entfärbt und hält sich längere Zeit in nahezu farblosem Zustande.

Die Haltbarkeit einer auf diese Weise hergestellten Klotzbrühe, sowie des mit derselben geklotzten Stoffes kann durch Zusatz einer Glycerin-Brechweinsteinlösung noch weiterhin erhöht werden.

Der Zusatz von Vanadiumsalz geschieht ganz zuletzt, kurz vor dem Klotzen, wobei man immer nur so viel Klotzbrühe auf einmal fertigstellt, als man in der nächsten Zeit verbrauchen will.

Läßt man das Vanadium ganz weg und präpariert dafür den Stoff z. B. in Ferrocyanvanadium oder einer anderen geeigneten Vanadiumverbindung, eine Präparation, die bei den äußerst geringen Mengen, welche von jenem Körper zur Verwendung kommen, nur Bruchteile von Pfennigen pro Stück von 100 m kostet, und welche, unbeschränkt haltbar und farblos, bei keinem anderen Druck- oder Färbezweck hinderlich ist, so daß die damit versehenen Stücke für alles andere, selbst für Weiß, verwendet werden können, so hält sich das Klotzbad ebensogut wie die Prudhommische Anilinschwarzbrühe.

Die geklotzte Ware wird unter Vermeidung starker Hitze rasch getrocknet. Hierbei kann sich der Stoff durch Bildung eines ersten dem Emeraldin ähnlichen Produktes schwach hellgrün oder auch grau violett färben.

Dieses Zwischenoxydationsprodukt ist jedoch im Gegensatz zu demjenigen, welches unter analogen Bedingungen aus Anilinschwarzmischung entsteht, noch leicht reduzierbar und durch reduzierende Einflüsse zerstörbar, so daß, wenn man auf den geklotzten und getrockneten Stoff Sulfit, Bisulfit, namentlich aber Hydrosulfit, z. B. Hydrosulfit-Formaldehyd und dergl., aufdrückt, schon beim Trocknen Reduktion und Entfärbung eintritt, die beim Dämpfen vervollständigt wird.

Eine Weißreserve auf den getrockneten Klotz zu drucken, würde also beispielsweise bestehen aus Kaliumsulfid, Natriumacetat und Hydrosulfit NF. Es resultiert nach kurzem Dämpfen ein reines blendendes Weiß auf sattem Braungrund.

Für bunte Effekte nimmt man gewöhnliche hydrosulfitbeständige basische Anilinfarbstoffe, mit Tannin fixierbar (unter Zusatz von Natriumacetat, Kreide und dergl.), ähnlich angewendet wie auf Azofarben Gründen, nur viel ärmer an Hydrosulfit-Formaldehyd, wobei man zweckmäßig die Vorsichtsmaßregeln beobachten kann, die beim Drucken von derartigen bunten Hydrosulfitsätzen geboten sind (Zusatz von Phenol, Anilin und dergl.).

Da der Stoff bei dem beschriebenen Verfahren in der Tat nur in einem Gemenge von

salzsaurem, chlorsaurem und essigsurem p-Phenylendiamin und Spuren von Vanadium präpariert ist, mit Ausschluß von in manchen Fällen hinderlichen Substanzen, wie Kupfer, Tonerde, Ferrocyanüre und dergl., so kann man selbstredend zahlreiche andere Farben zur bunten Illumination in Anwendung bringen.

Eine Auswahl von Farblacken, plastischen Pigmenten usw. kann mit Albumin in Gegenwart von Acetaten, Karbonaten usw. und mit Hilfe von Hydrosulfit-Formaldehyd, Sulfit usw. auf dem Braungrund befestigt werden.

Man realisiert so leicht den ursprünglichen Prudhommischen Anilinschwarz-Illuminationsartikel in Braun.

Jedenfalls hat aber der beschriebene Braunklotz vor dem Prudhomme-Schwarz den Vorteil voraus, daß man direkt die basischen Anilinfarbstoffe als Tanninlacke (und nicht bloß als unechte Ferrocyanürlacke wie beim Anilinschwarz) darauf befestigen kann, und schon dieser Vorteil möchte die eventuellen Nachteile bezw. die Umständlichkeit einer Vorpräparation, insofern man glaubt, zu einer solchen greifen zu müssen, gut machen.

An Stelle von p-Phenylendiamin kann man bei vorliegendem Verfahren auch die Homologen z. B. p-Toluyldiamin, oder Isomere, wie m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin, anwenden.

Die Verwendung von p-Phenylendiamin usw. zur Erzeugung von Färbungen ist bereits in der Patentschrift 47349 beschrieben. Es handelt sich daselbst aber nicht um das Färben von Textilfasern, sondern von tierischen Produkten, wie Haaren und Federn, in Nuancen von Blond bis zum tiefsten Blauschwarz. Hierbei wird das p-Phenylendiamin in Verbindung mit einer bedeutenden Menge Alkali verwendet, es sind ferner zwei Bäder erforderlich, indem Base und Oxydationsmittel in zwei getrennten Lösungen zur Verwendung kommen, und schließlich geht die Entwicklung des Farbstoffes außerordentlich langsam vonstatten. Soll ein Braun erzeugt werden, so wird unter den genannten Bedingungen Eisenchlorid zur Oxydation gebraucht. Hiervon ist das vorliegende Verfahren ganz wesentlich verschieden, indem danach die Pflanzenfaser in einem Bade, in welchem Farbstoffbildner und Oxydationsmittel — im besonderen Chlorat und Vanadiumverbindungen — vereint sind, in wenigen Minuten (Passage durch den Mather-Platt) in echten braunen Tönen gefärbt werden.

Es ist ferner in der Patentschrift 96600 angegeben, daß beim Anilinschwarzverfahren organische Anilinverbindungen bezw. Salze organischer Säuren mit verwendet werden können. Dabei wird jedoch ausdrücklich hervorgehoben, daß natürlich immer nur ein Bruchteil des salzsauren Anilins durch orga-

nische Anilinsalze ersetzt werden könne, indem ohne Gegenwart von Mineralsäure die Oxydation überhaupt nicht vor sich gehe. Dagegen ist es bei dem vorliegenden Verfahren ebensogut möglich, die gesamte Mineralsäure abzustumpfen, und es braucht diese Abstumpfung nicht etwa durch Salze organischer Säuren, wie dies für das Verfahren der Patentschrift 96600 Bedingung ist, ausgeführt zu werden, vielmehr kann hierfür auch Alkali verwendet werden bezw. man kann, wie oben bereits angegeben wurde, von der freien Phenylendiaminbase ausgehen.

Bei dieser Verschiedenheit in dem Verhalten des p-Phenylendiamins ließen sich sonach aus dem bekannten Anilinschwarzverfahren keinerlei Schlüsse auf das vorliegende Verfahren ziehen.

Schließlich sei noch ein Beispiel für die Herstellung eines Klotzbades angeführt, wie es sich in der Praxis bewährt hat:

Beispiel:

20 g p-Phenylendiamin werden in etwa 250 ccm heißem Wasser gelöst, mit 450 ccm kaltem Wasser verdünnt, dann 1,5 g Rongalit C, sowie eine Lösung von 20 g chlorsaurem Natron in 50 ccm Wasser und eine Lösung von 20 g Chlorammonium in 50 ccm Wasser zugegeben. Dann werden 30 bis 40 ccm Brechweinstein-Glyzerinlösung zugesetzt und es wird mit kaltem Wasser auf 1 l gestellt. Zum Schluß gibt man noch 0,015 g Ammoniumvanadat zu. Die Brechweinstein-Glyzerinlösung kann z. B. in folgender Weise erhalten werden:

40 g Brechweinstein werden gelöst in 620 ccm heißem Wasser und 340 g Glyzerin.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von echtem Braun in der Färberei und Druckerei, gekennzeichnet durch Oxydation von stark abgestumpften, eventuell ganz entsäuertem, salzsaurem p-Phenylendiamin oder auch Homologen und Isomeren, durch Chlorate und Spuren von Vanadiumsalzen vermittelt Hängen oder Dämpfen, wobei die Vanadiumverbindungen entweder unmittelbar der Klotzbrühe bezw. Druckfarbe zugesetzt oder vor dem Färben bezw. Drucken auf den Stoff aufgebracht werden.
2. Verfahren zum Weiß- und Buntätzen der gemäß Anspruch 1 erzielten Färbungen in Prudhommischer Weise, gekennzeichnet durch Aufdruck stark reduzierend wirkender, namentlich Hydrosulfit (als solches oder in

Form seiner beständigen Verbindungen, wie Hydrosulfit NF, Hyraldit, Rongalit usw.) enthaltender Reserven und nachheriges kurzes Dämpfen, wobei für Bunteffekte ebensowohl Anilintanninfarben wie unlösliche, mit Albumin fixierbare Pigmentfarben

(Lackfarben) zur Verwendung kommen können.

Fr. P. 357472 vom 4. September 1905 (Badische Anilin- und Sodafabrik).

No. 161263. KL. 8 m. DR. GEORG BETHMANN IN LEIPZIG.

Verfahren zur Erhöhung der Echtheit der gemäß Patent 130309 auf Wolle erzeugten Oxydationsschwarzfärbungen.

Zusatz zum Patente 130309 vom 18. November 1900.

Vom 14. November 1902.

Mit Oxydationsschwarz in normaler Weise gefärbte Wolle und Wolle führende Faser-gemische ergeben wohl gute Wasch- und Walkechtheiten, die Farbe vergrünt jedoch leicht unter der Einwirkung des Lichtes und des Dämpfens.

Es hat sich ergeben, daß die Wolle vom Färbeprozess her Säure chemisch gebunden hält, welche unter dem Einflusse von Licht und Feuchtigkeit in Wirkung tritt und die Farbe vergrünt. Die von der Wolle zurückgehaltene Säuremenge ist variabel bei verschiedenen Wollqualitäten und verschiedenen Oxydationstemperaturen. Es erscheint daher erforderlich, der Wolle, um ihr die Neigung zum Vergrünen zu nehmen, nach dem Färbeprozesse die gebundene Säure zu entziehen.

In der Patentschrift 130309 wurde bereits erwähnt, daß die anilinschwarz gefärbte Wolle geseift werden kann. Diese Seifung ist aber bei der schwachen Alkalität der Seife nicht genügend, um die großen gebundenen Säuremengen aus der Wolle zu entfernen. Es bedarf hierzu der Verwendung eines Alkalis von hoher säurebindender Kraft, wie Soda, Pottasche oder Calciumkarbonat.

Zur Durchführung des Verfahrens wird die Wolle oder Halbwohle, welche, mit Säure vorbehandelt, mit der Anilinbeize imprägniert wurde, nach der Farbentwicklung durch Verhängen oder Dämpfen entweder einfach in Wasser gewaschen oder chromiert. Man entsäuert nun die Wolle durch Behandlung mit etwa 5 pCt Soda vom Gewicht der Ware in kaltem oder lauwarmem Wasserbade. Die Menge des verwendeten Alkalis entspricht der

von der Wolle gebunden zurückgehaltenen Säure, welche bei Anwendung verschiedener Oxydationstemperaturen variiert. Das Bad soll nach der Entsäuerung der Wolle noch schwach alkalisch reagieren. Das zur Entsäuerung erforderliche Alkali kann auch ganz oder teilweise dem Chrombade zugefügt werden in der Weise, daß man nach dem Ausziehen des Chroms das Alkali zufügt und auf gleichem Bade entsäuert.

In der Oxydationsfärberei der pflanzlichen Faser wird wohl zuweilen Säure durch Alkali abgestumpft. Es handelt sich hierbei um geringe physikalisch zurückgehaltene Reste. Bei guter Chromierung und Spülung ist diese Alkalibehandlung entbehrlich. Die tierische Faser dagegen gibt die chemisch von ihr zurückgehaltene Säuremenge beim Spülen nicht an Wasser ab, es bedarf zu ihrer Entsäuerung der Anwendung eines stärkeren Alkalis, wie die Wolle als Amidokörper selbst darstellt. Die in der Baumwollfärberei bisweilen angewendete Alkalimenge ist bedeutend geringer wie die in der Wollfärberei erforderliche Menge.

Patent-Anspruch:

Bei dem Verfahren des Patentes 130309 die Abstumpfung der von der Wolle chemisch gebundenen Säure durch Behandlung der anilinschwarz gefärbten Wolle mit einer Lösung von etwa 5 pCt Alkalikarbonat.

No. 170228. (B. 36804.) Kl. 8m. DR. GEORG BETHMANN IN LEIPZIG.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und Wolle führenden Fasergemischen.

Vom 31. März 1904.

Ausgelegt den 14. Dezember 1905. — Erteilt den 12. März 1906.

Bekanntlich läßt sich beim Arbeiten nach dem Verfahren der Patentschrift 130309 Anilinschwarz auf Wolle und auf Wolle führenden gemischten Geweben in technisch verwertbarer Form erzeugen.

Jenes Verfahren besteht darin, daß in Würdigung der reduzierenden Eigenschaften der Wolle diese nach vorheriger Säuerung mit einer Anilinklotzmischung behandelt wird, welche einen derartigen Überschuß an Chlorat enthält, daß derselbe zur Vernichtung der reduzierenden und sonst der Entwicklung von Oxydationsschwarz hinderlichen Eigenschaften der Wolle genügt und sie für Anilinschwarz aufnahmefähig macht.

Demgegenüber ist nun erkannt worden, daß zur Entwicklung von Anilinschwarz auf Wolle schon Klotzmischungen genügen, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung den bei der Baumwollfärberei üblichen gleich sind, wenn nur die Wolle gründlich mit Alkali gewaschen, gut gespült und vor dem Aufbringen der Klotzmischung stark angesäuert wird.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß selbst gewaschene Wollen an wäßrige Alkalilösungen oder auch an reines Wasser bei längerer Einwirkung noch einen harzartigen Körper abgeben, welcher in Alkalien und Wasser leichter, in Säuren schwer löslich ist. Dieser Körper ist schwefelhaltig und scheint das Alkalisalz einer organischen Säure darzustellen; er scheint der glatten Entwicklung von Anilinoxidationsschwarz entgegen zu wirken, sei es, daß er durch seine physikalischen Eigenschaften die leichte Durchdringung der Faser mit der Klotzmischung hindert oder durch seine chemischen Eigenschaften die Entwicklung des Schwarz erschwert. Die besonders gute Waschung und Netzung der Wollfaser, sei es, daß sie zugleich mit der Entfernung oder der Aufquellung dieses Körpers erfolgt, ist daher zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens notwendig.

Waschungen und Netzungen im oben erwähnten Sinne können, wie in der Praxis gebräuchlich, mit verdünnten oder konzentrierten kaustischen oder kohlen-sauren Alkalien oder auch mit kaltem oder heißem Wasser vorgenommen werden.

Zur Erzielung des angestrebten Effektes ist es aber unerläßlich, daß die in der vorgenannten Weise gewaschene Wolle vor dem Aufbringen der Anilinklotzmischung gründlich gesäuert wird, denn die in der Patentschrift

130309 erwähnten alkalischen Eigenschaften der Wolle bleiben auch beim guten Auswaschen und Netzen der Wollfaser bestehen. Aus diesem Grunde kann man vorteilhafterweise die Netzung gleichzeitig mit der Säuerung vornehmen, insofern man nur der wäßrigen Säurelösung genügend Zeit zur Wirkung läßt.

Auch nach den Angaben der Patentschrift 113205 behandelte Wolle läßt sich nach vorliegendem Verfahren färben, wenn man die behandelte Wolle gründlich ansäuert.

Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird die gut gewaschene und genetzte Wolle gründlich gesäuert, eventuell mit Wasser nachgespült, schließlich mit einer wie in der Baumwollfärberei üblichen Klotzmischung imprägniert und in bekannter Weise zur Entwicklung des Oxydationsschwarz weiter behandelt.

Es ist als vorteilhaft erkannt worden, bei dieser Säuerung die Säure längere Zeit einwirken zu lassen und größere Säuremengen anzuwenden, als in dem Ausführungsbeispiel der Patentschrift 130309 angegeben, z. B. die Ware mit 15 bis 25 pCt Salzsäure 20° Bé. und der üblichen Wassermenge während 1 bis 2 Stunden zu behandeln. Als Beispiel einer für das vorliegende Verfahren geeigneten Klotzmischung sei eine solche genannt, welche im Liter 100 g Anilinsalz, 25 g Natriumchlorat, 5 g Kupfersulfat und 5 g Salmiak enthält.

Es ist bekannt, daß man Wolle und Wolle führende Fasergemische mit Alkalien und Wasser reinigen und netzen kann. Die Reinigung und Auslaugung der Wolle wird in der Wollwäscherei in mehr oder minder hohem Grade ausgeübt. Es ist ferner aus der Patentschrift 130309 bekannt, daß die Beseitigung der alkalischen Eigenschaften der Wollfaser durch Behandlung mit Säuren für die Entwicklung von Anilinschwarz auf Wolle von Vorteil ist. Die angezogene Patentschrift sieht aber zur Beseitigung der reduzierenden Eigenschaften der Wollfaser einen Chloratgehalt in dem Ansäuerungs-bade oder in der Klotzmischung als Überschuß über die zur Farbentwicklung nötige Menge vor. Es ist ferner bekannt, daß man mit Chlorkalk oder anderen Oxydationsmitteln vorbehandelte Wolle mit Anilinklotzmischungen von niederem Chloratgehalt färben kann. Alle diese bisherigen Prozesse zur Färbung der tierischen Faser mit

Anilinschwarz können aber die Behandlung der tierischen Faser mit Oxydationsmitteln nicht entbehren, sei es, daß dieselbe vor der Färbung oder während derselben durch einen Überschuß von Chlorat in der Klotzmischung erfolgt. Das vorliegende Verfahren erreicht demgegenüber eine Färbung der tierischen Faser mit Anilinschwarz, ohne daß vorher oder gleichzeitig eine Chlorierung oder Oxydation derselben notwendig ist. Die Färbung von Anilinschwarz auf der tierischen Faser ohne Beeinflussung derselben durch Oxydationsmittel ist neu. Gegenüber früheren Verfahren und auch demjenigen der Patentschrift 130309, welches die Oxydation der Wolle in milderer Form anstrebt und auch erreicht, daß so gefärbte Wollen z. B. noch walkfähig sind, aber immerhin eine gewisse Einbuße der Faser an Weichheit und Elastizität nicht vermeiden kann, ergibt sich durch diese Arbeitsweise eine erhebliche Schonung des

Materials, da Oxydationen der Wollfaser vermieden werden. Die verwendeten Klotzmischungen sind infolge des geringen Chloratgehaltes haltbarer, die erzeugten Färbungen zeigen angenehmen blauen Stich, bei gemischten Waren wird neben besonderer Schonung der Pflanzenfaser eine gleichmäßig in der Nuance beschaffene Durchfärbung erzielt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und Wolle führenden Faser gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise gut gewaschene und mit Säuren zur Neutralisation ihrer alkalischen Eigenschaften behandelte Faser mit einer Anilinklotzmischung gefärbt wird, welche lediglich einen Chloratgehalt in der Höhe besitzt, wie ihn das Anilin zu seiner Farboxydation benötigt.

No. 171351. (B. 37115.) KL. 8m. DR. GEORG BETHMANN IN LEIPZIG.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.

Zusatz zum Patente 170228 vom 31. März 1904.

Vom 7. Mai 1904.

Ausgelegt den 2. Januar 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren stellt eine weitere Verbesserung des in der Patentschrift 170228 beschriebenen Verfahrens zur Erzeugung von Anilinoxydationsschwarz auf Wolle und auf Wolle führenden Gemischen dar. Diese Verbesserung liegt gegenüber dem Verfahren des Patent 170228 in der Erzielung einer erhöhten Schonung des Fasermaterials.

Es ist bekannt, daß Wolle in nicht unerheblichen Mengen ein Alkalisalz einer organischen Säure, und zwar lanuginsaures Natron enthält. Dieser Körper ist in Alkalien und Wasser bei längerer Einwirkung bzw. Auskochen löslich. Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß Wolle durch zu gründliche Wäsche, durch langes Laugen mit Alkalien oder Kochen mit Wasser an Qualität verliert, sie wird strohig. Es ist dies wohl im wesentlichen auf zu vollständige Entfernung wertvoller Bestandteile wie des oben angeführten Körpers zurückzuführen. Auf gründlicher Netzung der Wollfaser, besonders durch längere Einwirkung von Alkalien oder Wasser, gründet sich nun das Verfahren des Hauptpatentes. Es ist nun erkannt worden, daß, wenn man Wolle statt mit Alkalien oder Wasser nach vorheriger Entfettung mit Lösungen leicht hydrolisierbarer

bezw. mit lanuginsaurem Natron leicht umsetzbarer Salze, wie Chloraluminium, Chlormagnesium und dergl., gut erweicht und hierauf gemäß den Angaben des Hauptpatentes gründlich säuert und weiter behandelt, der Qualitätsausfall der Wolle ein günstigerer ist. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß während der Netzung der Wolle mit Lösungen vorgenannter Salze eine Umsetzung und Fixierung unlöslicher Metallsalze in der Faser erfolgt und so die Extraktion wertvoller Bestandteile aus der Faser tunlichst vermieden wird. Zur Durchführung des Verfahrens wird die entfettete Wolle mit gemäß obigen Ausführungen geeigneten Salzlösungen gründlich genetzt, hierauf nach den Angaben des Hauptpatentes gesäuert und weiter behandelt.

Patent-Anspruch:

Eine Ausführungsform des im Patent 170228 beschriebenen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die in üblicher Weise gereinigte bzw. entfettete Wolle mit Lösungen leicht durch Wasser hydrolisierbarer und mit Wolle reaktionsfähiger Salze (z. B. Chlormagnesium, Chloraluminium usw.) genetzt und hierauf nach event. Spülen gemäß Patentanspruch des Patent 170228 weiter behandelt wird.

No. 175451. (K. 26428.) KL. 8m. FRANZ THEODOR KÖNITZER IN ZITTAU i/S.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf tierischen und gemischten Geweben.

Vom 9. Dezember 1903.

Ausgelegt den 27. April 1905. — Erteilt den 20. August 1906.

Beim Färben von Oxydationsschwarz auf Stoffe aus tierischen Fasern oder aus Gemischen von tierischen und pflanzlichen Fasern bieten sich Schwierigkeiten dar, welche auf dem verschiedenen Charakter der beiden Faserarten beruhen. Die bis jetzt bekannt gewordenen Methoden suchen die reduzierenden Eigenschaften der tierischen Faser und besonders die Fähigkeit der Wolle, Säuren zu absorbieren, entweder vor dem eigentlichen Oxydationsschwarzprozeß durch Behandeln mit Säuren oder Oxydationsmitteln bezw. beiden Körpern zusammen zu beseitigen, oder es wird nach vorausgegangener Behandlung mit Säure durch den Oxydationsprozeß mit einem Überschuß von Säure und Oxydationsmittel zuerst nur die Baumwolle gefärbt und hierauf das Färben der Wolle durch Dämpfen bewirkt. Schließlich kann man hauptsächlich im Druck statt salzsauren Anilins das ferrocyanwasserstoffsäure Salz verwenden und bewirkt die Entwicklung des Schwarz durch Dämpfen.

Eingehende Versuche über die Anilin-Oxydationsschwarzfärbeverfahren haben nun ergeben, daß der verschiedene chemische Charakter der tierischen und pflanzlichen Fasern sich bei dem Oxydationsanilinschwarzprozeß durchaus nicht mehr bemerkbar macht, so daß sich also die tierischen und pflanzlichen Fasern für sich allein und in gemischten Waren mit ein und derselben Anilinschwarzbeize klotzen und durch Hängen (Vergrünen) oder Trocknen und darauffolgendes Chromieren oder Dämpfen vollkommen gleichmäßig schwarz färben lassen, wenn man die tierische Faser vor oder nach dem Vergrünen (Oxydieren) mit Williamsonblau bezw. Berlinerblau anfärbt, und zwar dadurch, daß man das Cyaneisenblau auf der tierischen Faser in einem Bade aus Ferricyankalium und Schwefelsäure erzeugt. Die Erzeugung eines sehr dunklen Blau ist durchaus nicht nötig. Eine Schwächung der pflanzlichen Faser bei Gemischen von tierischen und pflanzlichen Fasern tritt dabei nicht ein, wenn man nicht mehr Säure verwendet, als zur Zersetzung des Ferricyankaliums nötig ist.

Ein Zusatz von Zinnsalz kann geschehen, bietet jedoch keinen Vorteil. Man kann auch Ferrocyanalkalium anwenden, jedoch sind die Farbresultate weniger schön. Anstatt der Kaliumsalze der Ferricyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanwasserstoffsäure können auch andere Salze dieser Säuren und ebenso Kalium-

und Natriummangancyanür- und -cyanid, Kalium- und Natriumchromcyanür- und -cyanid, Kalium- und Natriumkobaltcyanür- und -cyanid, Kalium- und Natriumnickelcyanür- und -cyanid, Kalium- und Natriumkupfercyanür- und -cyanid, Kalium- und Natriumuranicyanür- und -cyanid, Nitroprussidnatrium usw. verwendet werden.

Die Wirkung des Eisencyanblau ist noch nicht aufgeklärt. Es scheint jedoch nicht bloß physikalisch zur Verstärkung und Nuancierung des schwarzen Farblackes beizutragen, sondern vielmehr chemisch eine sehr wichtige Rolle bei dem Oxydationsschwarzprozeß zu spielen.

Der Vergrünungsprozeß geht in der gewöhnlichen Weise vor sich, wenn man dafür sorgt, daß die Faser nicht ganz trocken wird. Hierauf wird in der gewöhnlichen Weise chromiert. Auf reiner tierischer Faser kann das Schwarz auch durch Dämpfen entwickelt werden. Zuletzt wird gewaschen und geseift.

Die Behandlung der tierischen Faser für sich allein oder in gemischten Waren mit Ferricyankalium und Säure kann auch nach dem Vergrünungsprozeß (Oxydationsprozeß) vorgenommen werden.

Das Anilinsalz oder Anilinöl kann durch die äquivalenten Mengen Diphenylaminsalz und Base und ebenso durch andere organische Amine und deren Salze ersetzt werden; durch diese werden die Nuancen des Schwarz verändert.

Von dem bekannten, im übrigen für Wolle und Halbwole nicht geeigneten Verfahren der Patentschrift 73667, bei welchem zwecks Bewahrung der Festigkeit der Faser und Erzielung eines unvergrünlichen Anilinschwarz auf Baumwolle vermittelt Kupfervitriol aus Ferrocyanalkalium unlösliches Ferrocyan Kupfer auf der Baumwollfaser niedergeschlagen wird, wobei das Ferrocyanalkalium durch äquivalente Mengen der Ferro- oder Ferricyansalze der Alkalien oder alkalischen Erden und auch durch die verschieden zusammengesetzten Cyanüre und Cyanide, wie die des Mangans, Chroms, Nickels, Kobalts usw., ersetzt werden kann, unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch wesentlich, das mittelst Säure (Schwefelsäure) aus Ferri- oder Ferrocyanalkalium und den übrigen aufgezählten Cyanüren und Cyaniden Berliner- bezw. Williamsonblau oder eine ähnliche Verbindung auf der Wollfaser erzeugt wird, während die Baumwollfaser in der gemischten Ware durch diese Behandlung entweder gar nicht oder nur in äußerst ge-

ringer, gar nicht in Betracht kommender Weise blau gefärbt wird.

Von dem bekannten Wollruckverfahren des Patentes 68887, bei welchem mit Chlor vorbehandelte und daher chemisch veränderte Wolle mit Ferro- und Ferricyanverbindungen behandelt wird, wobei diese durch Umsetzung mit dem Anilinsalz ferro- bzw. ferricyanwasserstoffsaures Anilin bilden und die beim Dämpfen frei werdende Ferro- bzw. Ferricyanwasserstoffsäure aus dem chlorsauren Natron Chlorsäure entwickelt, welche die Oxydation des Anilins bewirkt, unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch wesentlich, daß es ein vorausgehendes Chloren der Wolle nicht verlangt, vielmehr diese in ihrem ursprünglichen unveränderten Zustande mit Oxydationsanilinschwarz durch Hängen und nachfolgendes Chromieren färben will; auch verlangt es keine Dampfschwarzmischung, bei deren Anwendung ein Dämpfen der Ware notwendig ist. Von dem Dämpfen der Ware ist hier nur für den Fall die Rede, daß das Verfahren auch für reinwollene Waren anwendbar ist und in diesem Falle das Chromieren durch kürzeres Dämpfen ersetzt werden kann.

Ausführungsbeispiel A.

1. Ansieden der Wolle mit Cyanidsalzen und Säure. Zum Ansieden der Wolle bzw. der Wolle in Halbwolle werden etwa 5 kg Ferricyankalium oder ebensoviel Ferricyan ammonium oder Ferricyannatrium oder irgendeines der oben genannten Cyanidsalze, 6 kg Schwefelsäure 66° Bé. und etwa 2000 bis 3000 l Wasser für 100 kg Wolle verwendet, und es wird wie bei dem sogenannten Kaliblaufärben der Wolle verfahren. Da es jedoch genügt, wenn die Wolle nur hellblau gefärbt ist, so braucht man obige Vorschrift nicht genau innezuhalten, sondern kann auch etwas geringere oder größere Mengen anwenden. Aus diesem Grunde braucht man sich bei Anwendung der oben an zweiter, dritter usw. Stelle genannten Cyanverbindungen nicht an die äquivalenten Mengen zu halten, sondern kann auf 6 pCt Schwefelsäure ebenfalls 5 pCt der betreffenden Cyanverbindung anwenden.

2. Beizen mit Anilinschwarzbeize. Die Anilinschwarzbeize enthält die für Baumwolle üblichen Mengen an salzsaurem Anilin, chlorsaurem Natron, Chlorammonium, Kupfervitriol und Wasser, also z. B. 170 g salzsaures Anilin, 45 g chlorsaures Natrium, 3 g Salmiak und 4 g Kupfervitriol auf einen Liter Beizflüssigkeit.

3. Vergrünen (Oxydieren). Die gut imprägnierte Ware wird ausgeschleudert oder ausgerungen und durch Hängen bei 33 bis 35° C vergrünt (oxydiert).

4. Entwickeln mit Natriumbichromat. Das Chromierungsbad besteht aus einer Lösung von etwa 20 bis 25 g Natriumbichromat und 0,75 g Schwefelsäure 67° Bé. in einem Liter Wasser.

5. Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel B.

1. Beizen mit Anilinschwarzbeize der obengenannten Zusammensetzung.

2. Vergrünen (Oxydieren).

3. Ansieden der Wolle mit 5 pCt Ferricyankalium und 6 pCt Schwefelsäure 66° Bé.

4. Entwickeln mit Natriumbichromat.

5. Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel C.

1. Ansieden der Wolle mit 5 pCt Ferricyankalium und 6 pCt Schwefelsäure 66° Bé.

2. Beizen mit Diphenylschwarzbase I (nach Vorschrift der Farbwerke Höchst a. M., vorm. Meister, Lucius & Brüning; Nöltling-Lehne, Anilinschwarz 1904, S. 173).

3. Trocknen auf der Zylindertrockenmaschine.

4. Dämpfen auf dem Zylinder.

5. Waschen und Trocknen.

Ausführungsbeispiel D

(für reinwollene Ware).

1. Ansieden mit 5 pCt Ferricyankalium und 6 pCt Schwefelsäure 66° Bé.

2. Beizen mit Anilinschwarzbeize (wie bei A.).

3. Vergrünen.

4. Entwickeln durch Dämpfen im Mather-Platt-Schnelldämpfer.

5. Waschen und Trocknen.

Je reiner das Anilinsalz ist, desto schöner wird das Schwarz; die übrigen aufgeführten organischen Basen liefern ein verschieden nuanciertes Schwarz; ebenso entstehen verschiedene Nuancen des Schwarz bei Verwendung verschiedener Cyanverbindungen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf tierischen und Gemischen aus tierischen und pflanzlichen Fasern und den daraus dargestellten Waren, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit Ferricyankalium, Ferrocyanalium oder ähnlichen Eisen-, Mangan-, Chrom-, Nickel-, Kupfer-, Kobalt-

Uran-Cyan-Verbindungen, Nitroprussidnatrium usw. und Säure vor oder nach dem Vergrünen (Oxydieren) gefärbt werden, wodurch sie die Eigenschaft annehmen, sich nach dem Chro-

mieren oder Dämpfen gleichmäßig echtschwarz zu färben.

Fr. P. 347067 vom 4. Oktober 1904.

No. 181174. (W. 22559.) Kl. 8 m.
CHARLES EMILE WILD IN LANSDOWNE (DELAWARE, V. ST. A.).

Verfahren zum Anilinschwarzfärben.

Vom 31. Juli 1904.

Ausgelegt den 11. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Die Erfindung bezieht sich auf das Färben mit Oxydations-Anilinschwarz und bezweckt hierzu, das für den Schwarzdruck bekannte Verfahren der Anilinschwarzerzeugung vermittelt Chlorat und Metallsalz in Gegenwart von Chlorammonium und essigsäuren Salzen so auszubilden, daß ohne Morschwerden der Faser direkt ein nicht nachgrünendes Schwarz erhalten wird. Das Mittel hierzu besteht in einer eigenartigen Ausführung der an sich in der Anilinschwarzfärberei bekannten Entwicklung des Schwarz im Luftstrom in Verbindung mit einer hierdurch bedingten Abänderung des Klotzbades bezüglich seines Gehaltes an Salmiak und essigsäuren Salzen.

Der Erfindung gemäß wird die geklotzte Ware, nachdem sie an der offenen Luft bei einer Temperatur von 39 bis 40° C mittelst Luftstromes unter starker Bewegung auf den geeigneten Trocknungsgrad gebracht ist, unter Abschluß der Luft bei einer niederen Temperatur, die je nach Art der Ware nur 26 bis 37° C beträgt, mit einem in dem geschlossenen Raume kräftig zirkulierenden Luftstrom behandelt. Diese neuartige Behandlung bei der Entwicklung hat die Wirkung, daß einerseits die sekundär und intermediär entwickelten Gase (Chlor), indem sie strömend immer und immer wieder mit der Faser in Berührung gebracht werden, ihre Wirkung in gründlicher Weise ausüben können und voll ausgenutzt werden, während andererseits das Haftenbleiben der Säuredämpfe, welches die Faser morsch macht, durchaus beseitigt ist, wobei der geringe Einfluß, den sie ausüben können, ferner noch durch die niedere Temperatur vermindert wird, bei welcher die Entwicklung durchgeführt wird. Der technische Fortschritt, den die Neuerung erbringt, äußert sich darin, daß die Faser fest bleibt, um 9 bis 10 pCt am Gewicht zunimmt, sich in ihrer ganzen Masse gründlich gefärbt erweist und nur 6 pCt des Fasergewichtes an Anilin (gegenüber den 8 bis 10 pCt der üblichen Verfahren) erforderlich sind.

Damit aber die Wirkung erzielt werden kann, hat es sich als erforderlich erwiesen, sowohl den Salmiakgehalt wie den Acetatgehalt des Klotzbades beträchtlich über das übliche Maß zu erhöhen. Die Steigerung beträgt am zweckmäßigsten bis zum Doppelten der üblichen Menge. Im allgemeinen werden für je 50 kg Ware ungefähr 6 kg Salmiak und 3 bis 6 kg Kupferacetat genommen. Auch empfiehlt sich ein Zusatz von Essigsäure von 1/2 bis 1 1/2 kg auf 50 kg Ware. Der große Salmiakgehalt hat die Wirkung, daß beim Trocknen mit dem kräftigen warmen Luftstrom, indem durch den größeren Salmiakgehalt eine gewisse Feuchtigkeitsmenge zurückgehalten wird, lokale Übertrocknung verhütet bleibt, die ohne dieses Vorbeugungsmittel unvermeidlich sein würde. Der Acetatüberschuß hat die Wirkung, in der Entwicklungsphase den verzögernden Einfluß der niederen Temperatur dadurch auszugleichen, daß er sogleich eine kräftige Gasentwicklung veranlaßt.

Das in der beschriebenen Weise verbesserte Verfahren hat folgende eigenartige Wirkungen:

Es wird bei einer Zeitersparnis, welche die Behandlungsdauer auf die Hälfte der üblichen herabsetzt, und mit erheblicher Materialersparnis sowie mit einer bisher unerreichten Schonung der Faser (deren Schwächung z. B. beim Anilinschwarzfärben von Satin mittelst Chlorat und Metallsalz bis zu 25 pCt beträgt), eine tiefschwarze Färbung von blauer Nuance erzielt, welche gegenüber den durch Überoxydation erzielten nicht nachgrünenden Schwarznuancen, die oft eine braune und erdfarbene Nuance zeigen, überaus charakteristisch ist. Bei gleicher Widerstandsfähigkeit gegen Schwefligsäuredämpfe und Lehn's Reagentien (vergl. Loewenthal, Handbuch der Färberei, 1900, Bd. II, S. 1106, Abs. 2) widersteht sie der Einwirkung des Chlors in höherem Grade als die besten bekannten Anilinschwarz, und unterscheidet sich durch diese Chlorfestigkeit insbesondere auch vorteilhaft von den schwarzen Schwefelfarb-

stoffen. Sie ist durchaus reib-, licht-, seifen- und säureecht und widersteht der Einwirkung von Schwefelwasserstoff usw. Die Färbung durchsetzt die ganze Masse der Faser höchst gleichmäßig und ist durchaus frei von der Fleckenbildung, welche die in vollem Bade mittelst Bichromat gefärbte Ware immer aufweist. Die gefärbte Ware ist von vornherein weichgriffig und bedarf keiner wiederholten Seifung oder anderen die Weichgriffigkeit erhöhenden Behandlung.

Der Prozeß selbst verläuft sehr regelmäßig, erfordert, wie bereits bemerkt, nur geringen Zeitaufwand und gibt zu nennenswerten Anilinverlusten keinen Anlaß.

Das verbesserte Verfahren ist anwendbar bei Baumwolle, Wolle (die keiner besonderen Vorbehandlung bedarf) und Seide.

Zur Ausführung der Erfindung setzt man zweckmäßig die sogenannte „braune“ Flüssigkeit zusammen aus

Wasser	150 l,
Anilinsalz	15 kg,
Anilinöl	1 -
Essigsäure	3 -
Natriumchlorat	5,5 -
Salmiak	6 -

Die Flüssigkeit hat 1,062 spezifisches Gewicht und enthält 100 pCt Salmiak mehr als in der üblichen Zusammensetzung.

Andererseits bereitet man die sogenannte „grüne“ Flüssigkeit aus

Wasser	150 l,
Kupfersulfat	15 kg,
Kupferacetat	5,5 -

Die Flüssigkeit hat etwa 1,067 spezifisches Gewicht und enthält 100 pCt Acetat mehr als bei üblicher Zusammensetzung.

Die Ware (Garn, Gewebe usw.) wird ungebleicht, z. B. in einer Menge von 50 kg,

in das durch Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten hergestellte Bad gebracht und etwa 20 Minuten darin gelassen, worauf man auswringt und in die Hänge bringt. Hier behandelt man die Ware zunächst ohne Luftabschluß bei einer Temperatur von 39 bis 40° C mit einem sich beständig erneuernden starken Luftstrom bis zur Erzielung des geeigneten Trockengrades. Darauf schließt man gegen die Außenluft ab und behandelt bei einer Temperatur von 26 bis 37° C mit einem kräftig zirkulierenden Luftstrom. Gegen Beendigung bei der Entwicklung empfiehlt sich die bekannte Anwendung eines Dampfstrahles oder Dampfstromes, um die restliche Oxydation zu beschleunigen und die Gase auszutreiben. Schließlich wird die Ware noch durch ein schwaches kaltes Chromierungsbad genommen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zum Anilinschwarzfärben mittelst Färbebäder, die Chlorate, Metallsalze, essigsaure Salze und Chlorammonium enthalten, sowie mit Entwicklung des Schwarz im Luftstrom, dadurch gekennzeichnet, daß man das mit Bädern, welche die Acetate und Chlorammonium in einem Überschuß über die übliche Menge, der bis zum Zweifachen derselben steigen kann, enthalten, behandelte und sodann mittelst offenen Luftstromes vorgetrocknete Färbegut zur Entwicklung des Schwarz mit einem unter Abschluß der Außenluft zirkulierenden Luftstrom nachbehandelt.
2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vortrocknung bei einer Temperatur von ungefähr 39° bis 40° C und die Entwicklung bei einer Temperatur von etwa 26° bis 37° C vornimmt.

PATENTANMELDUNG E. 11140. Kl. 8 m.

DR. WILHELM EPSTEIN IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide.

Vom 4. September 1905.

Zurückgezogen März 1907.

Ausgelegt den 13. Dezember 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide, darin bestehend, daß man das mit Chromsäurelösung imprägnierte Garn oder Gewebe direkt oder nach Aufdruck

einer Reserve der Einwirkung von Dämpfen des Anilins oder seiner Homologen oder der Einwirkung von mit den Dämpfen dieser Basen beladenen Wasserdampf oder Luft aussetzt.

PATENTANMELDUNG E. 11549. Kl. 8 m.
DR. WILHELM EPSTEIN IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide.

Zusatz zur Anmeldung E. 11140.

Vom 5. März 1906.

Zurückgezogen März 1907.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens der Patentanmeldung E. 11140 zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide, darin bestehend, daß man die zu färbenden oder zu bedruckenden Fasern, Garne oder Gewebe

anstatt mit Chromsäurelösungen oder mit angesäuerten Lösungen von Karbonaten mit Lösungen tränkt, welche Eisenoxydsalze in Mischung mit Chromsäure, Bichromaten oder Chromaten enthalten.

No. 186442. (B. 37493.) Kl. 8 n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen mittelst Hydrosulfiten.

Vom 24. Juni 1904.

Ausgelegt den 15. Januar 1906. — Erteilt den 13. Mai 1907.

In der Patentschrift 133478 ist ein Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern mittelst konzentrierter Hydrosulfitlösungen oder fester Hydrosulfite mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln, von Alkalien, alkalisch wirkenden Salzen, Aluminaten oder von organischen Säuren sowie von Farbstoffen, welche gegen Hydrosulfit beständig sind, beschrieben.

Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, daß die Druckfarben, namentlich bei der Verwendung der wasserlöslichen Zink- und Alkalisalze der hydroschwefligen Säure, nicht eine allen heutigen Anforderungen der Praxis genügende Haltbarkeit besitzen, selbst dann nicht, wenn die Ätzipasten eine verhältnismäßig große Menge von Alkali enthalten.

Ersetzt man in den Vorschriften der Patentschrift 133478 das zur Zeit der Einreichung dieses Patentbeschlusses bekannte kristallwasserhaltige Natriumhydrosulfit durch die entsprechende Menge wasserfreien Natriumhydrosulfits, wie solches z. B. nach dem Verfahren des Patentbeschlusses 160529 erhältlich ist, so erzielt man keine wesentlich besseren Resultate, da sich das wasserfreie Natriumhydrosulfit in der Druckfarbe auflöst und sich dadurch in das früher bekannte und verwendete kristallwasserhaltige Produkt umwandelt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man zu sehr haltbaren und dabei auch außerordentlich ätzkräftigen Druckfarben gelangt, wenn man kristallwasserfreie Alkalihydrosulfite in stark alkalischer Form anwendet, derart, daß man die Kon-

zentration bzw. die Menge des zuzusetzenden Alkalis so bemißt, daß das Hydrosulfit ganz oder doch wenigstens in der Hauptsache ungelöst bleibt. Hierbei können gleichzeitig auch alle die sonstigen in den Patentschriften 133478 und 135725 genannten Zusätze Anwendung finden.

Um mit vorliegendem Verfahren tadellose Resultate zu erzielen, ist es von Bedeutung, daß das Alkali in der zur Verwendung kommenden konzentrierten Form keinen nachteiligen Einfluß auf die Spaltungsprodukte der zu ätzenden Farbstoffe ausübt. Hervorragend schöne Effekte erzielt man z. B. beim Naphthylaminbordeaux (α -Naphthylamin und β -Naphthol), welches nach den bisher bekannten Verfahren überhaupt nicht befriedigend weiß geätzt werden kann.

Das Verfahren ist außer für Walzendruck auch für den Handmodell- und den Perrotindruck geeignet. Beim Walzendruck empfiehlt sich in Fällen, wo feine Gravüren es erheischen, die Anwendung von Bürsten.

Das Verfahren soll an folgenden Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1.

a) Herstellung der alkalischen Verdickung.

(Vergl. Indigobuch B. A. S. F., S. 119.)

Man rührt 320 g gebrannte Stärke oder British Gum mit 320 ccm Wasser an, setzt

langsam 1 l Natronlauge 45° Bé. zu, erwärmt 1/4 Stunde auf 60 bis 80° C und siebt sorgfältig durch ein Metallsieb ab.

b) Herstellung der Hydrosulfitpaste.

60 Teile Hydrosulfit rein B. A. S. F. in Pulver (dargestellt nach dem Verfahren des Patentes 160529) werden mit 35 Teilen Glycerin und 5 Teilen Natronlauge 40° Bé. zu einer äußerst feinen Paste vermahlen.

c) Herstellung einer Ätzfarbe.

40 Teile von b) werden in 60 Teilen von a) gleichmäßig verrührt. Diese Farbe gibt z. B. auf Naphthylaminbordeaux tadellose Weißeffekte, für leichter ätzbare Böden wird sie entsprechend mit Natronlauge und alkalischer Verdickung kupiert. Man druckt auf und arbeitet in der üblichen, in den Beispielen der Patentschrift 133478 beschriebenen Weise.

Beispiel 2.

a) Herstellung der alkalischen Verdickung.

Zu einer aus 180 g Gummiarabikum trocken und 180 ccm Wasser bestehenden Gummi-

verdickung und einer aus 215 g Dextrin und 145 ccm Wasser bestehenden Dextrinverdickung rührt man langsam 1 l Natronlauge 45 Bé., erhitzt auf 75° C und rührt kalt.

b) Herstellung einer Ätzblaudruckfarbe.

400 g Hydrosulfit rein B. A. F. S. in Pulver (dargestellt nach dem Verfahren des Patentes 160529) werden mit 375 g vorstehender Verdickung angeteigt und zu 150 g Indanthren S gerührt; hierin löst man noch 75 g Ätznatron fest auf.

Der beispielsweise mit Nitrosaminrot gefärbte Stoff wird mit dieser Druckfarbe bedruckt; man arbeitet alsdann in der üblichen Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Druckpaste mit kristallwasserfreien Alkali-hydrosulfiten und solchen Mengen von Ätzalkalien herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

No. 186443. (B. 37527.) KL. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern.

Zusatz zum Patente 186442 vom 24. Juni 1904.

Vom 28. Juni 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 13. Mai 1907.

In den Patentschriften 133478 und 135725 ist ein Verfahren zum Ätzen gefärbter Textilfasern mittelst konzentrierter Hydrosulfitlösungen oder fester Hydrosulfite mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln, von Alkalien, alkalisch wirkenden Salzen, Aluminaten oder von organischen Säuren sowie von Farbstoffen, welche gegen Hydrosulfit beständig sind, eventuell unter Zusatz von Bisulfiten, beschrieben. Dieses Verfahren liefert zwar bei der Verwendung frischer Ätzfarben gute Resultate, aber die Druckfarben besitzen namentlich bei Verwendung der wasserlöslichen Zink- und Alkali-hydrosulfitsalze nicht eine allen heutigen Anforderungen der Druckereitechnik genügende Haltbarkeit.

In dem Hauptpatent 186442 wurde dann gezeigt, daß man die Haltbarkeit der Ätzfarben

auf eine allen Anforderungen genügende Höhe steigern kann, wenn man kristallwasserfreie Alkali-hydrosulfite, welche z. B. nach dem Verfahren des Patentes 160529 erhältlich sind, anwendet und gleichzeitig solche Mengen von Ätzalkalien hinzufügt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt. In der Tat erhält man nach diesem Verfahren z. B. auf Naphthylaminbordeaux Ätzeffekte, wie sie nach den bisher bekannten Verfahren überhaupt nicht erhältlich waren. Andererseits verhindert aber die starke Alkalikonzentration der Ätzmasse die Anwendung dieses Verfahrens bei tierischen Fasern.

Es wurde nun gefunden, daß man eine ähnlich gute Haltbarkeit der Ätzfarben erzielt, wenn man in diesem Verfahren bei der Bereitung der Druckfarben an Stelle der

konzentrierten Alkalilaugen konzentrierte Salzlösungen verwendet. Die Konzentration der Salzlösungen bzw. die Menge der zuzusetzenden Salze ist so zu bemessen, daß das kristallwasserfreie Hydrosulfit ganz oder doch wenigstens in der Hauptsache ungelöst bleibt. Für das Verfahren eignen sich solche Salze, welche in Wasser löslich sind und auf die Hydrosulfite nach Angabe der Patentschrift 144632 aussalzend einwirken. Als solche Salze sind zu nennen: Kochsalz, Natriumnitrit, Kaliumnitrat, Natriumacetat, Chlorammonium usw. Für das meist verwendete kristallwasserfreie Natriumhydrosulfit erweisen sich z. B. Natronsalze am zweckmäßigsten, ohne daß andere Salze ausgeschlossen sind. Die Haltbarkeit derartiger Ätzfarben ist eine ganz überraschende; z. B. verträgt ein mit Kochsalz und Natriumhydrosulfit hergestellter Druck ein mehrstündiges Trocknen bei annähernd 100° C ohne wesentliche Minderung des Ätzeffektes beim Dämpfen.

Auch hierbei können alle in den Patentschriften 133478 und 135725 genannten Zusätze Anwendung finden.

Beispiel 1.

60 Teile Hydrosulfit rein B. A. S. F. in Pulver, dargestellt nach dem Verfahren des

Patentes 160529, werden mit 35 Teilen Glycerin und 5 Teilen Natronlauge 46° Bé. zu einer äußerst feinen Paste vermahlen.

Beispiel 2.

1 Teil British Gum wird unter Erwärmen mit 1 Teil gesättigter Kochsalzlösung verrührt.

Zur Herstellung einer Ätzfarbe für Pararot werden 50 Teile von 1 in 40 Teilen von 2 gleichmäßig verrührt und mit 10 Teilen Kochsalzlösung auf druckfähige Konsistenz gebracht.

Für leichter ätzbare Farbstoffe wird die Farbe mit der angegebenen Verdickung bzw. mit gesättigter Kochsalzlösung entsprechend kuppirt.

Man druckt auf und arbeitet in der üblichen, im Beispiel der Patentschrift 133478 beschriebenen Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilwaren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ätzfarben hier mit kristallwasserfreien Alkalihydrosulfiten und mit Salzlösungen solcher Konzentration herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

No. 191495. (B. 38346.) Kl. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern.

*Zusatz zum Patente 186442 vom 24. Juni 1904.)**

Vom 25. Oktober 1904.

Ausgelegt den 8. Februar 1906. — Erteilt den 30. September 1907.

Das Patent 186442 und das Zusatzpatent 186443 betreffen Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern, welche darin bestehen, daß man die Druckpaste mit kristallwasserfreien Alkalihydrosulfiten und solchen Mengen Ätzalkalien bzw. mit Salzlösungen solcher Konzentration herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu haltbaren hydrosulfithaltigen Druckfarben auch in der Weise, und zwar noch einfacher gelangen kann, wenn man bei deren Herstellung die Anwesenheit von Wasser ganz oder doch wenigstens nach Möglichkeit vermeidet. Man erreicht dieses in der Weise, daß man kristallwasserfreie Alkalihydrosulfite benutzt und außerdem, um die Wiederaufnahme von

Kristallwasser möglichst auszuschließen, nicht die bisher üblichen Verdickungen anwendet, sondern solche, welche unter gänzlichem oder fast völligem Ausschluß von Wasser mit solchen organischen Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, hergestellt sind, die mit den gebräuchlichen Verdickungsmitteln, wie Stärke, gebrannte Stärke, Dextrin, druckfähige Pasten zu liefern vermögen. Ferner hat man bei der Darstellung der Ätzfarben mittelst dieser Verdickungen wasserfreie Hydrosulfite anzuwenden und tunlichst unter Ausschluß von Wasser zu arbeiten.

Die oben gekennzeichnete Darstellung wasserfreier Verdickungen wird durch die Eigenschaft des Glycerins usw. ermöglicht, ebenso wie Wasser Dextrine zu lösen und

*) Früheres Zusatzpatent: 186443.

Stärkesorten zum Quellen zu bringen. In derartigen Verdickungen bleibt das Hydrosulfit ungelöst, und es erweist sich in diesem Medium gegen die Einflüsse der Luft und Temperatur als außerordentlich beständig.

Vorstehendes Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß das Glycerin bei Buntätzen direkt als Lösungsmittel für Farbstoffe und ihre Fixierungsmittel dienen kann. Außerdem können auch gleichzeitig alle die sonstigen in den Patentschriften 133478 und 135725 genannten Zusätze Anwendung finden.

Zur Herstellung der wasserfreien Ätzfarben kommt in erster Linie das billige Rohglycerin in Frage.

Das vorliegende Verfahren liefert selbst auf sehr schwer ätzbaren Böden, wie Pararot, Chrysoidinbister und Naphthylaminbordeaux, ausgezeichnete Effekte.

Beispiel:

1. Verdickung.

300 g Weizenstärke, 900 g Dextrin, 4800 g Rohglycerin 10 Minuten zusammen verkochen.

2. Ätzfarbe.

440 g Glycerinverdickung nach 1.,
110 g Natronlauge 45° Bé.,
300 g Natriumhydrosulfit, in Pulver vorher mit
150 g Glycerin zu feiner Paste angemahlen.

1000 g.

Aufdrucken, trocknen, 4 Minuten dämpfen, seifen und spülen wie üblich usw.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 186442 geschützten Verfahrens zum Ätzen gefärbter Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ätzfarbe hier mittelst wasserfreier Alkali-hydrosulfite unter tunlichstem Ausschluß von Wasser herstellt, und daß man eine Verdickung anwendet, welche unter gänzlicher oder fast völliger Vermeidung von Wasser mit solchen organischen Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, hergestellt ist, mit welchen die üblichen Verdickungsmittel druckfähige Pasten zu liefern befähigt sind.

No. 192431. (B. 41473.) Kl. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen mittelst Hydrosulfiten.

Zusatz zum Patente 186442 vom 24. Juni 1904. *)

Vom 19. November 1905.

Ausgelegt den 14. Juni 1906. — Erteilt den 21. Oktober 1907.

Die Patente 186442 und 186443 betreffen Verfahren zum Ätzen von gefärbten Textilfasern, welche darin bestehen, daß man die Druckpaste mit kristallwasserfreien Alkali-hydrosulfiten und solchen Mengen Ätzalkali bzw. mit Salzlösungen solcher Konzentration herstellt, daß das Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst bleibt. In dem Verfahren des Zusatzpatentes 191495 ist das Haltbarmachen von Hydrosulfitdruckfarben dadurch erreicht worden, daß unter tunlichstem Ausschluß von Wasser gearbeitet und eine Verdickung angewandt wird, welche unter gänzlicher oder fast völliger Vermeidung von Wasser mit solchen organischen Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, hergestellt ist, mit welchen die üblichen Verdickungsmittel druckfähige Pasten liefern.

Es wurde nun gefunden, daß man auch zu sehr haltbaren Druckfarben gelangen kann, wenn man zu deren Herstellung kristallwasserfreie Hydrosulfite und Zuckerarten, Sirupe oder dergl. anwendet.

Die Haltbarkeit dieser Ätzpasten ist trotz der Anwesenheit von Wasser eine ganz ausgezeichnete, und es ist hierbei nicht erforderlich, daß das angewandte Hydrosulfit ganz oder in der Hauptsache ungelöst ist.

Ein wesentlicher Vorteil der neuen Druckpasten besteht darin, daß sie selbst bei Abwesenheit von Alkali ausgezeichnete Ätzeffekte liefern. Es ist dies technisch von großer Bedeutung, da das Arbeiten mit alkalischen Druckfarben, welche zudem auf tierischer Faser nicht anwendbar sind, gewisse Unbequemlichkeiten aufweist, und da ferner das Alkali,

*) Frühere Zusatzpatente: 186443 und 191495.

namentlich wenn es in konzentrierter Form zur Anwendung gelangt, einen für die Ätzwirkung nachteiligen Einfluß auf die Spaltungsprodukte mancher zu ätzenden Azofarbstoffe ausübt.

Das vorliegende Verfahren liefert selbst bei völliger Abwesenheit von freiem Alkali auf Naphthylaminbordeaux usw. mit großer Leichtigkeit ganz hervorragende Ätzeffekte.

Selbstverständlich läßt sich das vorliegende Verfahren auch kombinieren mit demjenigen des Hauptpatentes sowie dessen Zusätzen.

Beispiel:

Bereitung der Ätzwaste.

30 Teile Gummiwasser, 10 Teile Wasser oder 20 Teile British Gum, 20 Teile Wasser,

30 Teile Natriumhydrosulfit in Pulver, 30 Teile Sirup werden gut zusammengerührt, der zu bedruckende Stoff damit bedruckt, hierauf getrocknet und einige Minuten gedämpft und gespült wie üblich.

An Stelle von Sirup kann man auch Rohrzucker oder andere Zuckerarten verwenden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des in dem Hauptpatent 186442 und dessen Zusätzen 186443 und 191495 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ätzfarbe hier unter Verwendung von Zuckerarten, vornehmlich Sirupen, herstellt.

No. 165219. Kl. 8 n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern.

Vom 17. Juni 1904.

In der Literatur ist ein Verfahren beschrieben, um mit Hilfe der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfit Ätzeffekte auf gefärbten Böden hervorzubringen. Während dieses Verfahren bei der Herstellung von weißen Mustern gute Resultate liefert, erleben sich bei der Herstellung von Bunteffekten infolge der mangelhaften Fixierung der zur Illumination verwendbaren Farbstoffe große Schwierigkeiten.

Es wurde nun gefunden, daß man wesentlich bessere Resultate erzielt, wenn man den aus Hydrosulfit-Formaldehyd, Tannin, basischen Farbstoffen und einer Verdickung bestehenden Druckfarben aromatische Aminverbindungen, z. B. Anilin, m-Chloranilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Naphthylamin, Diphenylamin usw. zusetzt. In manchen Fällen ist es dabei vorteilhaft, die Aminverbindungen erst durch ein geeignetes Mittel, z. B. Alkohol in Lösung zu bringen. Dieser Zusatz einer Aminverbindung verhindert die Abscheidung des Farbstoffes in der Druckfarbe, so daß die Nuancen voller und gleichmäßiger ausfallen. Auch werden die Ätzfarben dadurch wesentlich haltbarer.

Ein Zusatz von aromatischen Aminen, im besonderen Anilin, zu gewissen Druckpasten ist bereits in der Patentschrift 99756 beschrieben. Es handelt sich aber dort nicht um Ätzdruck-

farben, die außer den zur Fixierung des Farbstoffes notwendigen Ingredienzien auch noch ein Reduktionsmittel, speziell Formaldehyd-Hydrosulfit, enthalten, sondern um Pasten für direkten Aufdruck, bei denen das Anilin lediglich die Rolle des Lösungsmittels für den sonst unlöslichen Farbstoff spielt. Bei unseren Verfahren hat das Anilin usw. dagegen in erster Linie den Zweck, als Base das Tannin zu neutralisieren und damit das säureempfindliche Reduktionsmittel vor der Einwirkung des Tannins zu schützen. Eine lösende Wirkung des Anilins auf die Leukoverbindung des Farbstoffes kommt erst in zweiter Linie in Frage. Infolgedessen kann das Anilin usw. auch nicht durch andere neutrale oder saure Lösungsmittel für Farbstoffe bezw. deren Leukoverbindungen, wie Glyceride, wie sie in den Patentschriften 97593 und 133478 beschrieben sind, mit gleichem Erfolge ersetzt werden.

Beispiel:

Zu je 1 l der aus 2 kg Formaldehyd-Hydrosulfit, gelöst in 1 l Gummiverdickung, bestehenden Stammfarbe für Weiß werden zugefügt: 160 g Tannin, $\frac{1}{16}$ l Wasser, $\frac{3}{16}$ l Alkohol verdünnt, dann $\frac{1}{8}$ l Anilin. Zu diesem Gemisch fügt man 40 bis 50 g eines basischen Farbstoffes, gelöst in einer möglichst kleinen Menge Gummiverdickung hinzu.

Die Reihenfolge bei Bereitung der Druckfarben kann beliebig geändert werden. Nach dem Druck wird die Ware 5 bis 10 Minuten mit trockenem, möglichst luftfreiem Dampf gedämpft. Danach wird durch Brechweinstein und dann durch ein schwaches oxydierendes Bad aus chromsauren Salzen oder Wasserstoff-superoxyd usw. passiert. Statt der Passage durch dieses Bad kann die Oxydation auch durch längeres Verhängen an der Luft herbeigeführt und zur besseren Fixierung der Illuminationsfarben ein zweites längeres Dämpfen eingeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Seide oder gemischten Geweben), dadurch gekennzeichnet, daß den mit Einwirkungsprodukten von Formaldehyd auf Hydrosulfit, Tannin und einem basischen Farbstoff hergestellten Ätzfarben aromatische Aminoverbindungen zugefügt werden.

No. 183668. (R. 22311.) Kl. 8 n. PAUL RIBBERT IN HAUS HÜNENPFORTE
B. HOHENLIMBURG.

Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittelst Hydrosulfit ätzbaren Färbungen.

Zusatz zum Patente 176426) vom 6. Juli 1905.*

Vom 14. Februar 1906.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 4. März 1907.

In der Patentschrift 176426 ist ein Verfahren beschrieben, das sich auf die Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittelst Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen bezieht. Dort ist gezeigt worden, daß es möglich ist, auch mit Hilfe von Reserven, die selbst ein Reduktionsmittel enthalten, Küpenfarbstoffe zu reservieren und demnach gleichzeitig mittelst eines Reduktionsmittels eine Färbung zu ätzen und einen Farbstoff, der selbst mit Reduktionsmitteln zur Fixierung aufgedruckt wird, zu reservieren. Als derartige Ätzreserven werden gemäß Patent 176426 Hydrosulfite, die gleichzeitig gegen den darüber zu druckenden Küpenfarbstoff reservierende Metallsalze, wie Bleisulfat, schwefligsaures Blei, Bleiacetat, Zinkacetat, Aluminiumacetat, Chromacetat usw. enthalten, angewendet.

Es hat sich nun gezeigt, daß Ätzreserven, welche keine Bleisalze enthalten, nicht so gute Reserven abgeben wie die Bleisalzätzreserven. Infolgedessen bereitete es Schwierigkeiten, bleifreie Ätzreserven für Weiß herzustellen, wenn gleichzeitig neben den weißen gelbe Ätzeffekte durch Fällung des Bleipappes mittelst Chromsäure erzeugt werden sollten.

Es wurde gefunden, daß man sehr wirksame Ätzreserven erhält, wenn man an Stelle der Alkalisalze der Hydrosulfite, d. h. der hier in Frage stehenden Aldehydsulfoxylate, deren

Metallsalze anwendet, wie z. B. das basische Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure, das Zinksalz der Aminomethylsulfoxylsäure und dergl. und diese mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ammoniaksalzen, aufgedruckt. Als Ammoniaksalze sind Chlorammonium, Ammoniumsulfat, -oxalat, -acetat anwendbar.

Es wurde ferner festgestellt, daß es möglich ist, die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure mit anderen, die Küpenfarbstoffe reservierenden Körpern zu kombinieren, die bei den Alkalisalzen der Aldehydsulfoxylsäure nicht zur Anwendung kommen können, weil sie eine Zersetzung der Alkaliverbindungen hervorrufen. Es kommen in Betracht sauer reagierende Körper, wie organische Säuren, Aluminiumsulfat und saure Salze, wie Natriumbisulfat, ferner Schwefel.

Es hat sich gezeigt, daß die Metallsalze der Aldehydsulfoxylsäure, die im allgemeinen nicht so gute Ätzungen ergeben wie die Alkalisalze, ebensogut wie letztere ätzen, wenn sie in der Druckfarbe selbst hergestellt sind. Es ist bekannt, daß lösliche Bleisalze die Alkalisulfoxylate unter Bildung der Bleisalze fällen. Hingegen war bisher eine solche Reaktion bei löslichen Zinksalzen nicht bekannt. Es wurde gefunden, daß man auch das Zinksalz aus dem Alkalisulfoxylat erhält, wenn man letzteres etwa in molekularem Verhältnis mit löslichen

*) Vergl. S. 466.

Zinksalzen in sehr konzentrierten Lösungen und bei geeigneten Temperaturen zusammenbringt.

An Stelle der Schwermetalle der Aldehydsulfoxyssäure lassen sich auch Erdalkalisalze verwenden.

Beispielsweise kann man eine Ätzreserve gemäß dem vorliegenden Verfahren herstellen, indem man die erforderliche Menge Rongalit C der B. A. S. F. in der üblichen Verdickung löst, sodann unter Erwärmen die berechnete Menge Zinkacetat oder Zinksulfat zugibt, dann auflöst und das Erwärmen unter gutem Umrühren noch einige Zeit fortsetzt, wobei dann allmählich die Fällung des Zinksulfoxylates teilweise beginnt. Dann kühlt man ab, wodurch sich die Gesamtmenge des Zinksalzes als kristallinischer Niederschlag abscheidet. Ist die Fällung vollständig, so gibt man die geeignete Menge Chlorammonium hinzu und erwärmt, bis dieses das Zinkformaldehydsulfoxylat gelöst hat.

Es hat sich herausgestellt, daß Gummi die Ausfällung des Zinksulfoxylates verhindert bzw. beeinträchtigt. Diese Druckfarbe ist besonders geeignet zur Erzielung von Weiß neben Gelb, das durch Chromieren von Bleisalzreserven erhalten ist, und zwar unter Indanthrenfarbstoffen. Für Küpenfarbstoffe, die sich schwer reservieren lassen, wie z. B. verschiedene Schwefelfarbstoffe, wird man zweckmäßig die fertige gebildeten Metallsalze der Sulfoxyssäure nehmen und sie mit organischen Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, sauer reagierenden Salzen oder Schwefel versetzen. Als Schwefelfarbstoffe kommen naturgemäß diejenigen in Frage, die sich zur Fixierung mittelst Hydrosulfit und Natronlauge im Aufdruck eignen, z. B. die in der französischen Patentschrift 357600 beschriebenen Schwefelfarbstoffe. Auch Indigo, der bekanntlich bei weitem am schwierigsten zu reservieren ist, läßt sich auf diese Weise unter Zuhilfenahme von Schwefel vollständig reservieren.

Hierbei verwendet man zweckmäßig die in der Praxis für Indigoreserven übliche Pappdruckgravur, oder man druckt mit Perrotinen. Sämtliche Druckfarben, die Zinksulfoxylat enthalten, werden zweckmäßig nach dem Aufdrucken und Dämpfen einer ganz kurzen Passage durch schwache Säure bei etwa 50° unterzogen.

Es ist zu bemerken, daß Schwefel gleichzeitig mit stark sauer wirkenden Salzen der

Mineralsäuren, wie Aluminiumsulfat und Natriumbisulfat, nicht mit Zinksulfoxylat zusammengebracht werden kann, da in diesem Falle die Ätzwirkung beeinträchtigt wird.

Beispiel 1.

Weißätzreserve neben Gelbätzreserve unter Indanthrenfarbstoffen.

150 bis 200 Teile Rongalit C werden in einer geeigneten British Gummiverdickung gelöst. Ferner gibt man hinzu 125 bis 200 g Zinkacetat und 125 bis 50 g Zinksulfat, erhitzt auf nicht so hohe Temperatur, bis alles gelöst, setzt das Erwärmen noch einige Zeit fort und kühlt sodann wieder ab. Dabei erfolgt die Ausfällung eines kristallinischen Niederschlags, der aus dem Zinksalz des Rongalits C besteht. Man rührt so lange gut um, bis die Fällung vollendet ist, gibt 100 bis 150 g Chlorammonium hinein, erhitzt wieder, bis dieses das Zinksulfoxylat wieder gelöst hat, und kühlt zum Schlusse abermals ab. Die Druckfarbe wird auf 1000 eingestellt.

Beispiel 2.

Schwefelätzreserve für Indigo.

Auf 1000 Teile Druckfarbe löst man 150 bis 250 g Zinksulfoxylat mit 100 bis 150 g Chlorammonium in Gummilösung unter Erwärmen auf, kühlt ab, rührt 150 bis 200 g ganz fein verteilten Schwefel hinein, gibt 30 bis 100 g Essigsäure oder Milchsäure hinzu und mahlt zum Schluß gut auf der Mühle.

Patent-Anspruch:

Das Verfahren zur Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittelst Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen nach Patent 176426, dahin weiter ausgebildet, daß die Schwermetallsalze der Aldehydsulfoxyssäuren in Verbindung mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Ammoniaksalze unter Hinzufügung saurer Körper, wie Aluminiumsulfat, organische Säuren, saure Salze oder Schwefel zur Anwendung gelangen.

No. 177171. (F. 18508). Kl. 8n. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A.M.

Verfahren zum Ätzen.

Vom 12. Februar 1904.

Ausgelegt den 11. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Durch Zusammenbringen von Hydrosulfiten mit den einfachen Ketonen (Aceton und Methyläthylketon) in Gegenwart von Alkali entstehen haltbare Hydrosulfitverbindungen (vergl. die Patentschrift 162875).

Man hat gefunden, daß diese neuen Hydrosulfitverbindungen durch ihre kräftig reduzierenden Wirkungen für die Zwecke des Zeugdruckes besonders geeignet sind und sonach eine vorteilhafte Ergänzung der in der Druckerei bis jetzt angewendeten Ätzmittel bieten.

Vor der Formaldehydverbindung des Natriumhydrosulfits, welche vermöge ihrer sehr guten Haltbarkeit und kräftigen Ätzwirkung schon große Anwendung im Ätzdruck gefunden hat, obwohl es bislang mit ihr noch nicht gelungen ist, gewisse auf der Faser erzeugte, unlösliche Azofarben, so z. B. das sogenannte α -Naphthylaminbordeaux, das Benzidinpuce und andere derartige Kombinationen auch nur in halbwegs vollkommener Weise zu ätzen, ergibt die Anwendung der neuen Ketonhydrosulfitverbindungen nun das überraschende Resultat, daß durch jene auch α -Naphthylaminbordeaux, Benzidinpuce und andere durch Formaldehydhydrosulfit nicht oder nur unvollkommen ätzbare Farben ohne Schwierigkeit rein weiß ausgeätzt werden.

Auch hat sich gezeigt, daß Färbungen gewisser direktziehender Farbstoffe, wie z. B. jene mittelst Benzopurpurin 4 B, 10 B, Brillantdianilrot R, Toluylenorange und anderer hergestellten mit Ketonhydrosulfitverbindungen, wesentlich leichter ätzbar sind als mit der Formaldehydhydrosulfitätze.

Durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zu den mittelst der Ketonhydrosulfitverbindungen bereiteten Ätzweißfarben können Buntätzen erhalten werden.

Die Anwendung dieser neuen Ätzmittel wird durch folgendes Beispiel veranschaulicht:

Beispiel:

460 g Ketonhydrosulfitverbindung von dem Titrewert 42 (1 g Substanz entspricht 42 ccm einer Indigolösung von 15 g Indigo als Indigosulfosäure in 1 l) werden mit 540 g Gummiwasser lauwarm gelöst und auf mit α -Naphthylaminbordeaux gefärbten Baumwollstoff gedruckt. Nach gutem Trocknen wird 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt-Schnelldämpfer bei 102 bis 104° C gedämpft und dann gewaschen. Man erhält ein vollkommen reines Weiß.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Ätzen der durch Formaldehydhydrosulfit nicht oder nur unvollkommen ätzbaren β -Naphthol-Azofarbstoffe aus α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Chloranisidin, p-Aminokresolbenzyläther, Dianisidin, p-Diaminoazobenzol, p-Aminobenzolazom-toluidin und anderer aromatischer Diaminobasen ähnlichen Typus, sowie der Färbungen mittelst Benzopurpurin 4 B, 10 B, Brillantdianilrot R, Toluylenorange, gekennzeichnet durch die Anwendung haltbarer Ketonhydrosulfitverbindungen in der Weise, daß man:

1. diese Hydrosulfitverbindungen auf den mit vorstehend genannten Farbstoffen gefärbten Stoffen und Faserprodukten aufdruckt und die Ätzung durch Dämpfen bewirkt;
2. Hydrosulfitätzfarben Ketone und Alkali zufügt und nach 1 zur Anwendung bringt;
3. zur Erzeugung von Buntätzfarben den nach 1 und 2 bereiteten Druckfarben Farbstoffe zusetzt, welche der Einwirkung der Ketonhydrosulfitverbindungen widerstehen.

No. 166783. (C. 12428.) KL. 8 n.
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Erhöhung der Ätzwirkung von Hydrosulfit-Formaldehyd.

Vom 21. Januar 1904.

Ausgelegt den 17. August 1905. — Erteilt den 6. November 1905.

Bekanntlich verbinden sich die Hydrosulfite mit Formaldehyd zu beständigen Verbindungen, die im Handel als Hydrosulfit NF oder Hyraldit bezeichnet werden, und deren Ätzwirkung eine besonders intensive ist. Doch gibt es auch Färbungen schwer ätzbarer Körper, insbesondere auf Wolle, bei denen selbst durch Anwendung jener Körper die geätzten Stellen nicht völlig entfärbt werden. Es wurde nun die überraschende Tatsache festgestellt, daß auch in den schwierigsten Fällen eine bisher unerreichbare vollkommene Ätzwirkung dann erzielt wird, wenn den Hydrosulfit-Formaldehydätzen Metalloxyde oder Karbonate, wie Zinkoxyd, Magnesiumkarbonat usw., hinzugefügt werden.

Die Wirkung dieser Zusätze beruht vermutlich einerseits auf ihrer Fähigkeit, die aus der Formaldehydverbindung beim Dämpfen frei werdende Säure zu binden, andererseits aber auch darauf, daß die aufgedruckte Masse die Reduktionsprodukte der Farbstoffe (wie z. B. Diamidonaphthole, Triamidobenzol usw.) aufsaugt. Diese leicht oxydablen Substanzen werden auf diese Weise von der Faser entfernt, und es wird dadurch vermieden, daß durch ihre Oxydation an der Luft das Weiß nachträglich einen bräunlichen Ton annimmt. Daß die Wirkung des Zusatzes des Zinkoxyds nicht etwa auf seiner Eigenschaft als weiße Deckfarbe beruht, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Es wurden Färbungen von Naphthylaminschwarz mit Zinkoxyd allein ohne Ätzmittel bedruckt, und zwar mit Gummiverdickung sowohl als mit Albuminlösung, die bekanntlich das beste Fixierungsmittel für mechanischen Aufdruck von Pulverfarben ist. Dann wurde ein Teil der Färbungen mit schwacher Säure gewaschen und festgestellt, daß von dem Druck mit Gummiverdickung auch nicht die geringste Spur Zinkoxyd auf der Faser blieb, von dem

Albumindruck nur sehr geringe Mengen. Daß alle Druckbedingungen, Zeitdauer, Temperatur des Dämpfprozesses usw., genau wie beim Ätzdruck eingehalten waren, geht daraus hervor, daß ein Weißfärben mit Zinkoxyd unter diesen Bedingungen ausgeschlossen ist. Nachdem dies festgestellt war, wurden zwei mittelst Hyraldit und Gummiverdickung geätzte Färbungen, die eine mit, die andere ohne Zinkoxydzusatz, ebenfalls mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Da, wie bewiesen, nun das Zinkoxyd sicher entfernt werden mußte, hätten die vorher verschiedenen Ätzeffekte gleich werden müssen. Das unvollkommene Weiß der Ätzung ohne Zinkoxyd blieb jedoch grau, und das reine Weiß des anderen Versuches änderte sich nicht.

Das Verfahren wird beispielsweise folgendermaßen ausgeführt:

Man druckt auf das mit einem ätzbaren Farbstoffe, z. B. mit Formylviolett S 4 B oder Naphthylaminschwarz S, gefärbte Wollgewebe eine Ätze folgender Zusammensetzung: 250 g Zinkoxyd oder Magnesiumkarbonat, 350 g Gummiverdickung, 300 g Hydrosulfit-Formaldehyd (Hyraldit A), 100 g Wasser, trocknet, dämpft 10 bis 20 Minuten, säuert ab und spült.

Der Ätze können zur Nuancierung der Weißeffekte bzw. zum Buntätzen geeignete, nicht reduzierbare Farbstoffe, wie Neumethylenblau GG, Thioflavin T usw., zugesetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Ätzen von Färbungen mit Hydrosulfit-Formaldehydverbindungen (Hyraldit), dadurch gekennzeichnet, daß der Ätze Oxyde oder Karbonate von Metallen, wie Zink oder Magnesium, zur Steigerung der Ätzwirkung hinzugefügt werden.

Fr. P. 348071 vom 27. Januar 1904.

No. 167530. (B. 39827.) KL. 8 n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.

Vom 26. April 1905.

Ausgelegt den 2. Oktober 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Von den auf der Faser erzeugten Azofarbstoffen zeichnet sich unter anderem das α -Naphthylaminbordeaux durch eine außerordentlich große Widerstandsfähigkeit aus. Das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Hydrosulfit (Hydrosulfit NF) und selbst das eine annähernd doppelt so große Reduktionskraft besitzende formaldehydsulfoxylsaure Natron (Rongalit C) haben bisher bei diesem Farbstoff keine oder jedenfalls ganz ungenügende Ätzeffekte geliefert.

Es wurde nun gefunden, daß man mit Hilfe von Formaldehydsulfoxylaten, besonders dem Natronsalz, auch α -Naphthylaminbordeaux in ausgezeichneter Weise ätzen kann, wenn man der stark alkalischen Druckpaste gewisse Metallsalze zusetzt. Am besten eignen sich hierfür Eisensalze, doch können auch andere Metallverbindungen mit mehr oder weniger gutem Erfolg Anwendung finden. In dieser Beziehung seien in erster Reihe Zinn oder Nickel, sodann Kobalt-, Silber- und Quecksilbersalze genannt, welche letzteren aber nur eine verhältnismäßig schwache Wirkung zu- kommt.

Das formaldehydsulfoxylsaure Natron kann auch in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, z. B. als Formaldehydhydrosulfit, verwendet werden, doch erhält man alsdann ungünstigere Resultate.

Eine für die Druckzwecke geeignete alkalische Eisenlösung erhält man z. B. durch Mischen einer Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von Ätzalkali, welche möglichst frei von Karbonat ist, und Zufügung von Glycerin.

Ebenso wie α -Naphthylaminbordeaux lassen sich in der vorher beschriebenen Weise auch andere Azofarbstoffe ätzen. Von besonderer Wichtigkeit ist das Verfahren selbstverständlich besonders für diejenigen, welche, wie α -Naphthylaminbordeaux, sehr schwer ätzbar sind und durch formaldehydsulfoxylsaures Natron oder durch Formaldehyd-Hydrosulfit allein nicht genügend angegriffen werden. Solche Farbstoffe sind Chloranisidinorange, Benzidinbraun, Dianisidin-schwarz, o-Nitrophenetidinscharlach.

Ferner läßt sich das Verfahren auch zur Erzeugung von Buntätzen benutzen. Hierfür wendet man zweckmäßig solche Farbstoffe an, welche sich bei Gegenwart von starkem Alkali fixieren, wie Indigo, Indanthren, Flavanthren, Melanthren, Phenocyanin V usw.

Für Rosa ist Cyanosin (alkohollöslich) in Phenol gelöst zu empfehlen.

Beispiel 1.

Eine gute Ätzfarbe kann wie folgt bereitet werden:

160	Teile	trockene geröstete Stärke,
160	-	Calciumkarbonat in Teig (64 pCt),
80	-	trockenes Kaolin werden mit
120	Teilen	kaltem Wasser angeteigt. Man
		fügt
340	Teile	Natriumsulfoxylat (100 pCt)
		$\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ und
210	-	Kalihydrat hinzu und nach gutem
		Rühren
130	-	einer alkalischen Eisenlösung.
1200	Teile.	

Alkalische Eisenlösung.

20	Teile	Eisenchlorid,
20	-	Wasser werden unter gutem
		Rühren in der Kälte der ebenfalls
		kalten Lösung von
24	Teilen	Kalihydrat,
26	-	Wasser und
40	-	Glycerin zugefügt.
130	Teile.	

Man druckt, dämpft 3 bis 4 Minuten im Mather-Platt, wäscht gründlich, säuert, vorzugsweise mit Salzsäure von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}^\circ$ Bé. oder auch mit einer organischen Säure, an, wäscht und seift. Man erhält so ein Weiß von großer Reinheit.

Beispiel 2.

400	Teile	Rongalit C,
100	-	basisches Eisenkarbonat i (Paste
		etwa 80 prozentig, hergestellt
		durch Ausfällen von Eisenchlorid
		mit Soda),
500	-	alkalische Verdickung.
1000	Teile.	

Man arbeitet im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben.

Die Herstellung der Bunteffekte erfolgt in analoger Weise, mit dem Unterschied, daß man zum Säuern eine etwas schwächere Salzsäure oder eine organische Säure anwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden, darin bestehend, daß man

Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, eventuell in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Metallsalze, in erster Linie solche des Eisens, Zinnes und Nickels, enthalten.

Fr. P. 355117 vom 9. Juni 1905 und Zusatz vom 25. Oktober 1905. Zu dem vorstehenden und den folgenden Patenten vergl. L. Baumann und G. Thesmar, Zeitschr. für Farben- und Textilchem. 5, 121, R. Koechlin, Rev. gén. mat. color. 1906, S. 166. Das Verfahren wurde zugunsten der in D. R. P. 180727, 184381 beschriebenen verlassen.

No. 172675. (B. 40023.) KL. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.

Zusatz zum Patente 167530 vom 26. April 1905.

Vom 21. Mai 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

In der Patentschrift 167530 ist ein Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden beschrieben, darin bestehend, daß man Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, eventuell in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Metallsalze, in erster Linie solche des Eisens, Zinnes und Nickels, enthalten.

Es hat sich nun gezeigt, daß man in diesem Verfahren an Stelle der Metallsalze die entsprechenden Metalloxyde oder auch die Metalle selbst verwenden kann. Diese sind in möglichst fein verteilter Form anzuwenden. In erster Linie kommen für das vorliegende Verfahren metallisches Eisen und Eisenoxyd in Betracht.

Beispiel 1.

400 Teile	Rongalit C (Formaldehydsulfoxylat),
100 -	metallisches Eisen, fein verteilt,
500 -	alkalische Verdickung.
<u>1000</u> Teile.	

Aufdrucken, Trocknen, etwa 3¹/₂ Minuten im Mather-Platt dämpfen, Spülen, Säuren usw., wie üblich.

Beispiel 2.

400 Teile	Rongalit C,
100 -	Eisenoxyd, fein verteilt (Polierrot),
500 -	alkalische Verdickung.
<u>1000</u> Teile.	

Nach einiger Zeit Aufdrucken, Trocknen, etwa 3¹/₂ Minuten im Mather-Platt dämpfen, Spülen, Säuren usw., wie üblich.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch das Patent 167530 geschützten Verfahrens zum Ätzen gefärbter Böden, darin bestehend, daß man an Stelle der dort genannten Metallsalze hier die entsprechenden Metalloxyde oder die Metalle selbst anwendet.

No. 172676. (B. 40460.) KL. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.

*Zusatz zum Patente 167530 vom 26. April 1905.)**

Vom 13. Juli 1905.

Ausgelegt den 12. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

In der Patentschrift 167530 ist ein Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden beschrieben, welches darin besteht, daß

man alkalische Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, eventuell in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Metallsalze,

*) Früheres Zusatzpatent: 172675.

in erster Linie solche des Eisens, Zinnes und Nickels, enthalten.

Dieses Verfahren liefert ausgezeichnete Resultate, doch ist es in gewissen Fällen erwünscht, mit nicht alkalischen Druckfarben zu arbeiten, besonders wenn man tierische Fasern ätzen oder zur Illumination der Muster nicht in der Auswahl der Farbstoffe beschränkt sein will.

Es wurde nun gefunden, daß man Alphannaphthylaminbordeaux usw. auch mittelst schwach alkalischer oder neutraler Druckfarben in vorzüglicher Weise ätzen kann, wenn man diese Druckpasten in der Weise herstellt, daß man den Formaldehydsulfoxylaten außer Metallsalzen noch Nitrite hinzusetzt. Als Metallsalze kommen auch hier in erster Linie die Salze des Eisens, z. B. Eisenchlorid oder Eisensulfat, in Betracht. Zweckmäßig kann man den Druckpasten noch Türkischrotöl und zitronensaures Alkali hinzufügen, welches eine Fällung des Eisens auf der Faser verhindert. Freie Säure und Alkali wirken nachteilig.

Anstatt das Nitrit der Druckfarbe zuzusetzen, kann man auch den gefärbten Stoff mit Nitritlösung (z. B. 4 g Natriumnitrit im Liter enthaltend) tränken und die nitritfreie Ätze dann aufdrucken.

Das Verfahren liefert außer auf Alphannaphthylaminbordeaux auch auf anderen gefärbten Böden vortreffliche Resultate, z. B. auf p-Nitranilinrot, Chloranisidinorange, o-Nitrotoluidingelb, Dianisidinschwarz, Chrysoidinbister usw.

Um mit vorliegendem Verfahren Buntätzen herzustellen, kann man basische Farbstoffe verwenden, welche man in Phenol oder Anilin usw. auflöst und dann zusammen mit Tannin der oben beschriebenen Druckfarbe zufügt. Man läßt in diesem Falle zuletzt durch ein lauwarmes Bad von Oxalsäure passieren, wodurch das Eisen völlig entfernt wird. Ohne gleich-

zeitigen Zusatz von Beizen lassen sich Gallocyaninfarbstoffe, wie z. B. Neuviolett, verwenden.

Beispiele:

400 Teile	Stärke-Traganthverdickung (neutral),
400 -	Rongalit C (B. A. S. F.) werden unter schwachem Erwärmen gelöst. Darauf fügt man in der Kälte
80 -	Türkischrotöl (50 prozentig),
120 -	Eisencitratlösung (siehe unten) und
32 -	einer Lösung von Natriumnitrit (40 prozentig) hinzu.
<hr/>	
1032 Teile.	

Eisencitratlösung:

16 Teile	Eisenchlorid fest,
48 -	Wasser,
32 -	Natriumcitrat krist.,
24 -	Glycerin.
<hr/>	
120 Teile.	

Man druckt auf, dämpft 3 bis 4 Minuten, säuert mit Schwefelsäure von 1° Bé. oder Salzsäure mit oder ohne Zusatz von Oxalsäure, wäscht und seift. Nachträgliches Chlorieren ist nicht erforderlich.

Patent-Anspruch:

Weiterbildung des durch das Patent 167530 geschützten Verfahrens zum Ätzen gefärbter Böden, darin bestehend, daß man den dort verwendeten Druckfarben noch Nitrite hinzusetzt.

Fr. P. 355117 Zusatz vom 21. Oktober 1905.

No. 180727. (F. 20969.) KL. 8 n. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen, auf der Faser erzeugten Betanaphtholazofarbstoffen.

Vom 1. Dezember 1905.

Ausgelegt den 4. Oktober 1906. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Bekanntlich gelingt es nicht ohne weiteres, alle auf der Faser erzeugten unlöslichen Betanaphtholazofarbstoffe mit Formaldehydhydrosulfit (Hydrosulfit NF Höchst) bzw. Formaldehydsulfoxylat (Hydrosulfit NF konz.) durch kurzes Dämpfen weiß und bunt zu ätzen.

Während Paranitranilinrot diesen Ätzmitteln gar keine Schwierigkeiten entgegenstellt, gelang es bisher noch nicht, mit gleicher Leichtigkeit ein reines Weiß und schöne Buntätzen mittelst der obengenannten Hydrosulfitverbindungen auf anderen unlöslichen, auf der Faser erzeugten

Azofarben zu erzielen. Es sind dies die Betanaphtholazofarbstoffe aus den Diazo- und Tetrazoverbindungen folgender aromatischer Basen: α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Diaminoazobenzol, o-Aminokresolbenzyläther, Nitrophenetidin, Chloranilid, Diaminodiphenylamin usw.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man sämtliche Färbungen unlöslicher Azofarben, die bisher nicht ätzbar waren, sehr leicht ätzen kann, wenn man sie vor dem Drucken mit geringen Mengen von den in der Technik unter dem Namen „Solidogen“ bekannten aromatischen Aminobenzylbasen präpariert.

Anstatt die Färbungen damit zu präparieren, kann man das Solidogen auch den Ätzfarben zufügen, doch ist die erstgenannte Arbeitsweise in den meisten Fällen vorzuziehen.

In ähnlicher Weise, wie das Solidogen A pat. des Handels, wirken auch die anderen in den Patentschriften 122353, 123613, 128726, 130034, 130035 und 130036 genannten aromatischen Aminobenzylbasen bzw. Anhydroaminobenzylalkohole.

Als besonders wirksam und daher für die Praxis von besonderer Bedeutung haben sich jene Basen erwiesen, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf die Anilinbasen, besonders auf die Toluidine und Xylidine, in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren entstehen.

Der nach dem neuen Verfahren erzielte technische Effekt ist für die Druckereiindustrie von größter Bedeutung. Während man bisher mit Hydrosulfit NF, wie auch mit den bekannten Kondensationsprodukten von Aminen mit Hydrosulfitformaldehyd und formaldehydsulfoxylsaurem Natron auf α -Naphthylaminbordeaux usw. nach der für die anderen Azofarben üblichen Arbeitsweise nur ein helles Rot erhielt, gelingt es, jetzt mit Leichtigkeit selbst die dunkelsten Bordeauxfärbungen rein weiß zu ätzen.

Von gleicher Wichtigkeit wie für die Weißätzen ist das neue Verfahren auch für die Buntätzen, die man nun mit den gleichen — für Paranitranilinrot, Parabraun und für die direktziehenden Farbstoffe gebräuchlichen — basischen Farbstoffen und Albuminfarben in gleicher Lebhaftigkeit herstellen kann.

In dieser Beziehung übertrifft das vorliegende Verfahren auch dasjenige, bei dem alkalische, eisensalzhaltige Druckfarben zur Anwendung kommen und bei dem die Herstellung von lebhaften Buntätzen mittelst Tanninfarbstoffen nicht möglich ist.

Ein weiterer für die Praxis sehr wichtiger Vorzug des neuen Verfahrens beruht in der leicht ausführbaren Dämpfung. Während z. B. die in der Patentschrift 162875 genannten Hydrosulfite ihre Ätzwirkung nur in einem absolut

luftfreien Dampf im Mather-Platt zur Geltung bringen, gelingt es hier, auch im lufthaltigen Dampfkasten in einigen Minuten eine vollkommene Ätzung zu erhalten. Das Dämpfen ist also nicht so vielen Zufälligkeiten unterworfen wie bisher und kann in jedem Druckereibetrieb leicht ausgeführt werden.

Die beste Ausführungsform des neuen Verfahrens ist das Klotzen der fertigen Färbung, da es dadurch den Druckereien ermöglicht wird, mit den für Paranitranilinrot und andere Färbungen bereits eingeführten Weiß- und Buntätzen auch die nun hinzukommenden Naphthylaminbordeaux- usw. -färbungen zu ätzen. Das Präparieren kann nach Belieben auf der noch nassen oder bereits getrockneten Färbung vorgenommen werden. Auch beim Ausfällen der sehr schwerlöslichen Solidogenbase innerhalb der Faser aus Solidogen A pat. mit Soda, Natronlauge, Schlämmeerde usw. erhält man gleichgute Resultate.

Beispiel 1.

Weiß- und Buntätzen auf α -Naphthylaminbordeaux.

Der mit α -Naphthylaminbordeaux in bekannter Weise gefärbte Stoff wird mit einer Lösung von 20 g der im Handel erhältlichen Solidogen A pat.-Lösung in einem Liter Wasser am Foulard geklotzt, getrocknet und bedruckt mit:

Weißätze:

250 g Formaldehydsulfoxylat (Hydrosulfit NF konz.) oder 500 g Formaldehydhydrosulfit (Hydrosulfit NF),

750 g bzw. 500 g British Gumverdickung.

1 kg.

Buntätzen:

{ 30 g Farbstoff,
30 g Glyzerin,
10 g Acetin,
250 ccm Wasser,
240 g Weizenstärketragantverdickung
lösen, zufügen:

{ 60 g Karbolsäure,
80 g wäßrige Tanninlösung 1:1,
150 g Hydrosulfit NF konz.,
150 ccm Wasser

1 kg.

Gelbätze:

30 g Auramin O.

Grünätze:

{ 20 g Auramin O,
10 g Thioninblau G O.

Orangeätze:

30 g Flavophosphin R konz.

Blauätze I:

20 g Thioninblau G O.

Blauätze II:

30 g Ätzmarineblau S extra.

Rosaätze:

40 g Rhodamin 4 G oder 6 G.

Nach dem Drucken und Trocknen 3 Minuten im Mather-Platt bei 101° C oder 10 Minuten im Dampfkasten dämpfen, durch ein Antimonbad passieren und waschen.

Beispiel 2.

Ätzfarben auf Benzidinpuce oder anderen schwer ätzbaren Färbungen.

Die Färbungen werden mit einer Lösung von 10 bis 40 g der obengenannten Solidogenlösung im Liter präpariert, mit den in Beispiel 1 beschriebenen Ätzfarben bedruckt und 3 bis 5 Minuten gedämpft.

Beispiel 3.

Ätzweiß S.

250 g Hydrosulfit NF konz. in

650 g British Gumverdickung lösen, wenn kalt, zufügen:

100 g Solidogen-A-Lösung

1 kg.

Auf gewöhnliche, nicht präparierte Färbungen von α -Naphthylamin usw. gedruckt, 3 bis 5 Minuten im Mather-Platt oder im Dampfkasten gedämpft und gewaschen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Weiß- und Buntätzen auf Färbungen von unlöslichen auf der Faser erzeugten β -Naphtholazofarbstoffen aus den Diazo- und Tetrazoverbindungen von α -Naphthylamin, α -Naphthylamin, Benzidin, Tolidin, Diaminoazobenzol, o-Aminokresolbenzyläther, Nitrophenetidin, Chloranisidin, Diaminodiphenylamin usw. mittelst Aldehyd- und Ketonhydrosulfiten bezw. -sulfoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbungen vor der Ätzung mit den in den Patentschriften 122353, 123613, 128726, 130034, 130035 und 130036 genannten aromatischen Aminobenzylbasen bezw. Anhydroaminobenzylalkoholen präpariert oder diese Verbindungen den Ätzen zugefügt werden.

No. 188700. (F. 22167.) Kl. 8 n. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten.

Vom 25. August 1906.

Ausgelegt den 22. April 1907. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Bis vor kurzem erschien das Problem, schwer ätzbare, auf der Faser erzeugte Azofarben, wie z. B. α -Naphthylamingranat, mit den Aldehydverbindungen der Hydrosulfite in sicherer Weise im Schnelldämpfer zu ätzen, noch unlösbar. Inzwischen sind aber eine Reihe von Vorschlägen zur Lösung dieses Problems bekannt geworden, von denen einige, wie insbesondere die beiden Verfahren, die sich des Solidogens und des Indulinscharlachs zur Unterstützung der Ätzwirkung bedienen, schon Eingang in die Industrie gefunden haben, ohne indes den Bedürfnissen der Industrie völlig zu genügen.

Ein anderer Vorschlag, der den Zusatz von Setopalin zur Hydrosulfitdruckfarbe zwecks Erhöhung der Ätzwirkung empfiehlt, konnte in der Praxis deshalb keinen Anklang finden,

weil die mit Setopalin (und ähnlich zusammengesetzten Farbstoffen der Patentblaugruppe) versetzten Hydrosulfitätzen kurze Zeit nach ihrer Bereitung ihre besondere Ätzwirkung wieder verlieren und α -Naphthylamingranat gerade so schlecht ätzen wie Druckfarben, die nur Hydrosulfit NF konz. enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß Ätzen, die neben Aldehyd- bezw. Ketonhydrosulfit und gewissen Farbstoffen der Triphenylmethan- und Pyroninreihe noch freien Formaldehyd enthalten, überraschenderweise eine vorzügliche Ätzwirkung auf schwer ätzbare Azofarben ausüben und diese auch bei langem Stehen beibehalten. Die besondere Wirkungsweise des Formaldehyds ist schon äußerlich an den Druckfarben dadurch zu erkennen, daß sie auch bei langem Stehen ihre durch die zugesetzten Farb-

stoffe erhaltene Färbung beibehalten, während dieselben Druckfarben ohne Formaldehyd sich sehr bald entfärben, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Aufbewahrungsraumes ist.

Aus diesem Verhalten ergibt sich die Verschiedenheit, ja Gegensätzlichkeit des neuen Verfahrens gegenüber dem durch die Verwendung von Indulinscharlach gekennzeichneten Verfahren, denn bei diesem Verfahren tritt die günstige Ätzwirkung in vollem Umfange nur bei solchen Ätzfarben ein, bei welchen, wie durch die Entfärbung erkenntlich ist, der Indulinscharlach in die Leukoform übergeführt ist, während diese Druckfarben, solange sie rot sind, ungenügende Ätzwirkung ausüben.

Statt des Formaldehyds können auch andere Aldehyde, wie z. B. Acetaldehyd, Benzaldehyd und dessen Substitutionsprodukte, mit ähnlicher Wirkung verwendet werden.

Der Zusatz geringer Mengen von Formaldehyd zu Hydrosulfit-Weiß- und -Buntätzen ist schon früher empfohlen worden, um die schädliche Einwirkung saurer Agenzien, z. B. Acetin, Essigsäure, Chromacetat oder Salzsäure, auf die Formaldehydverbindung des Hydrosulfits zu beheben. In diesen Fällen handelt es sich also darum, das Sulfoxylat bezw. das Hydrosulfit vor zu weitgehender Zersetzung zu schützen und damit die Ätzkraft der Ätzfarbe zu erhalten.

Der Zusatz von Formaldehyd in dem vorliegenden Verfahren hat eine ganz andere Wirkung. Der in größeren Mengen zugesetzte Formaldehyd soll nicht die Zersetzung des Sulfoxylats aufhalten oder verhindern, denn eine solche kommt nicht in Betracht, sondern es soll der Formaldehydzusatz die Wirksamkeit des die Ätzwirkung auslösenden Farbstoffes (Patentblau V usw.) konservieren. Eine mit Patentblau V versetzte Sulfoxylatätze, die frisch bereitet auch ohne Zugabe von Formaldehyd α -Naphthylaminbordeaux tadellos ätzt, verliert nach einigem Stehen die Fähigkeit, diese Azofarbe glatt zu ätzen, während Pararot mit gleicher Farbe noch tadellos weiß geätzt werden kann. Damit ist der Beweis erbracht, daß das Sulfoxylat in der Ätzfarbe unverändert geblieben ist, und daß die Wirkung des Formaldehydzusatzes sich nur darauf beschränkt, die die Ätzwirkung des Sulfoxylats auslösende Wirkung des Farbstoffzusatzes zu erhalten.

Das neue Verfahren hat gegenüber der Methode, die mit Indulinscharlach arbeitet, zwei wichtige Vorteile, erstens, daß die Ätzwirkung in weit kürzerer Zeit erfolgt, und zweitens, daß direkt ein klares reines Weiß erzielt wird, während die ältere Arbeitsweise zunächst ein rötliches Weiß liefert, das meistens erst durch eine besondere Operation,

das Chloren, gereinigt werden muß, was dieses Verfahren erheblich verteuert und die Ware leicht angreift. Gegenüber dem mit Solidogen arbeitenden Verfahren sind die Vorteile dieselben; es wird nach dem neuen Verfahren ein reineres Weiß erhalten und vor allem die Faser nicht angegriffen, ein Nachteil, der dem Verfahren mit Solidogen anhaftet.

Von den die Ätzwirkung begünstigenden, mit den Aldehyden gemeinsam zur Anwendung zu bringenden Farbstoffen sind als besonders gut geeignet Patentblau V, Setopalin, Erioglaucin extra, Xylenblau VS, Xylenrot B, Echtsäurephloxin A an erster Stelle zu nennen. Nach den ausgedehnten Versuchen, die angestellt wurden, ist die Konstitution der benutzten Farbstoffe von entscheidendem Einfluß auf den richtigen Verlauf des Ätzverfahrens. Es wurde festgestellt, daß entweder eine Sulfo- oder eine Karboxylgruppe im Kern des Benzaldehydrestes orthoständig zum bindenden Methankohlenstoff vorhanden sein muß, andernfalls der betreffende Farbstoff für das Verfahren nicht verwendbar ist. Ein Wasserstoff- oder Chloratom an dieser Stelle vereitelt den Effekt. So liefern Brillant-, Malachit-, Säure-, Guinea-, Brillantwalkgrün, Setoglaucin, Setocyanin unbrauchbare Ätzen. Aber auch die Art der Besetzung der Aminogruppen in den Farbstoffen beeinflusst die Reaktion in bemerkenswerter Weise. Sind alle Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Äthyl oder Methyl ersetzt so werden die besten Wirkungen erzielt; Benzyl- oder Phenylreste scheinen die Wirkung herabzudrücken.

Das Verfahren sei beispielsweise an folgender Ätzfarbe erläutert:

Es werden

- 20 g Patentblau V in
- 100 g Glycerin und
- 50 g Wasser gelöst, dann zugegeben
- 310 g Weizenstärke-Tragant-Verdickung und
- 20 g Formaldehyd 40 pCt; hierauf fügt man die kalte Lösung von
- 250 g Hydrosulfit NF konz. in
- 50 g Wasser und
- 200 g Weizenstärke-Tragant-Verdickung zu.

1 kg.

Durch Zusatz von Farbstoffen, die gegen Hydrosulfit beständig sind, kann diese Ätzfarbe in bekannter Weise auch für die Herstellung von Buntätzen verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verbesserung im Ätzen von Azofarbböden mit den Aldehyd- oder Ketonverbindungen

von Hydrosulfiten und Sulfoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß den Ätzfarben Aldehyde und solche Triphenylmethan- oder Pyronin-

farbstoffe zugesetzt werden, die im Kern orthoständig zum bindenden Methankohlenstoff eine Sulfo- oder Karboxylgruppe enthalten.

No. 184381. (B. 42365.) Kl. 8n. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zum Ätzen gefärbter Böden.

Vom 1. März 1906.

Ausgelegt den 3. Januar 1907. — Erteilt den 25. März 1907.

Bekanntlich zeigen eine Anzahl der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe — wie α -Naphthylaminbordeaux — eine außerordentlich große Widerstandsfähigkeit gegen die Salze der Formaldehydsulfoxylsäure entweder in reiner Form (Rongalit C) oder in Verbindung mit Formaldehydbisulfit (Hydrosulfit NF, Hyraldit), so daß sie sich durch diese in den üblichen Dämpfapparaten nur in ganz ungenügendem Maße ätzen lassen.

In dem Patent 167530 und in dessen Zusätzen 172675 und 172676 ist dann gezeigt worden, daß man auch solche schwer ätzbaren Farbstoffe in ausgezeichneter Weise mit Formaldehydsulfoxylaten oder Formaldehydhydrosulfiten ätzen kann, wenn man den Druckpasten Metallsalze eventuell gleichzeitig mit Nitriten, Metalloxyde oder Metalle zusetzt.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich ebenfalls ausgezeichnete Ätzeffekte erzielen lassen, wenn man den betreffenden Druckpasten an Stelle der genannten Substanzen die Salze von organischen Ammoniumbasen oder diese Basen selbst zusetzt. Nachstehend ist eine Reihe derartiger Verbindungen genannt: Tetraalkylammoniumchlorid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumchlorid, Trimethyltolylammoniumjodid, Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd, Methylenviolett 3 R A, Rhodamin B extra, Thioninblau G O, Methylenblau B G, Indulinscharlach, Safranin T extra, Janusblau G, Janusgrün G.

In zweiter Linie seien genannt Nilblau, Methylenblau NN, Janusgrün B.

Man kann hierbei entweder so verfahren, daß man diese Verbindungen den Ätzpasten zufügt, oder daß man den gefärbten Stoff vorher mit Lösungen dieser Verbindungen klotzt und alsdann mit der gewöhnlichen Rongalit- oder Hydrosulfit NF-Paste ätzt. Erstere Arbeitsweise ist jedoch die vorteilhaftere.

Ebensogut kann man die Ammoniumverbindungen usw. auch schon dem zu verwendenden Rongalit selbst zufügen.

Die eigenartige Wirkung der Salze der organischen Ammoniumbasen bezw. der Basen selbst bei vorliegendem Verfahren ist durchaus überraschend, zumal in manchen Fällen eine äußerst geringe Menge davon bereits genügt, um tadellose Resultate zu erzielen. So gelangt man z. B. schon durch Zusatz von 0,25 g Indulinscharlach pro Liter Druckfarbe zu reinweißen Ätzeffekten. Ein Vorzug des vorliegenden Verfahrens gegenüber demjenigen der Patente 167530 und 172675 besteht darin, daß die Pasten hier ohne Zusatz von Alkali hergestellt werden können, so daß das Verfahren nicht nur zum Weißätzen, sondern in gleichem Maße auch für die Erzeugung von Bunteffekten mit basischen Farbstoffen geeignet ist. Derartige Bunteffekte lassen sich allerdings auch bereits mittelst des Verfahrens des Patents 172679 herstellen, doch muß hierbei schließlich abgesäuert werden, was eine besondere Operation notwendig macht und wodurch leicht die Effekte leiden können. Bei vorliegendem Verfahren kommt diese Operation in Wegfall. Außerdem fallen diese Illuminationseffekte nach dem Verfahren des Patents 172676 bei Verwendung von Tannin-farben infolge der Anwesenheit des Eisens weniger lebhaft aus als nach dem vorliegenden Verfahren.

Von den in Lehn's Färberzeitung 1905, S. 236 und 331, angegebenen Vorschriften zum Buntätzen unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß nach ersteren bei Naphthylaminbordeaux nur dann brauchbare Resultate erzielt werden, wenn lange genug, mindestens 5 Minuten, gedämpft wird, während bei letzterem auch bei wesentlich kürzerer Dämpfdauer volle, den zuerst genannten wesentlich überlegene Bunteffekte auf genannten Böden erzielt werden.

Wendet man bei vorliegendem Verfahren solche organische Ammoniumverbindungen an, die selbst Farbstoffe sind, so erzielt man — wenn es sich um die Herstellung von Bunteffekten handelt — nur dann gute Resultate,

wenn die Farbstoffe nicht gleichzeitig zur Illumination dienen.

Das Verfahren läßt sich für die verschiedensten gefärbten Böden, wie α -Naphthylaminbordeaux, p-Nitranilinrot, Chloranisidinorange, Chrysoidinbister usw. anwenden.

Beispiel 1.

Der mit α -Naphthylaminbordeaux gefärbte Stoff wird bedruckt mit folgender Ätzfarbe.

250 Teile Rongalit C werden in
650 Teilen Gummiverdickung 1:1 bei etwa 50° C gelöst und
10 Teile Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid, in
90 Teilen Wasser gelöst, zugesetzt.

1000 Teile.

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft und dann gespült.

An Stelle des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids kann man auch die freie Ammoniumbase verwenden.

Beispiel 2.

Der gefärbte Stoff wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, bedruckt, unter Verwendung von 0,25 Teilen Indulinscharlach an Stelle von 10 Teilen Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid.

Beispiel 3.

Der gefärbte Stoff wird mit einer Lösung von 10 Teilen Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid in 1000 Teilen Wasser geklotzt, getrocknet und mit folgender Ätzfarbe bedruckt:

250 Teile Rongalit C,
750 Teile Gummiverdickung 1:1.

1000 Teile.

Beispiel 4.

Buntätze.

Der gefärbte Stoff wird mit folgender Ätzfarbe bedruckt:

30 Teile Auramin G werden in
60 Teilen Acetin J,
135 Teilen Wasser und
220 Teilen Gummiverdickung 1:1 durch Erwärmen gelöst, dann rührt man
85 Teile Anilin,
210 Teile Tannin in Alkohol 3:4,
250 Teile Rongalit C zu, erwärmt bis zur Lösung des Rongalits, kühlt ab und gibt
10 Teile Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid zu.

1000 Teile.

Nach dem Drucken und Trocknen wird 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft, brechweinsteiniert und gespült.

Beispiel 5.

Der ungefärbte Baumwollstoff wird mit einer Lösung von

25 Teilen β -Naphthol,
200 Teilen Wasser,
59 Teilen Natronlauge 22° Bé.,
75 Teilen Tragant 60:1000,
641 Teilen Wasser

1000 Teilen

geklotzt, getrocknet und durch folgendes Diazobad passiert.

Diazobad.

14,3 Teile α -Naphthylamin werden mit 300 Teilen heißem Wasser und 11,8 Teilen Salzsäure 22° Bé. in Lösung gebracht, abgekühlt und 23,6 Teile Salzsäure 22° Bé. zugegeben, dann wird mit 200 Teilen Eis abgekühlt und unter gutem Rühren eine Lösung von 7,5 Teilen Natriumnitrit in 26 Teilen Wasser zugesetzt eventuell filtriert und kurz vor Gebrauch 30 Teile essigsäures Natron zugegeben, mit kaltem Wasser auf 950 Teile eingestellt und dann eine Lösung von 0,25 bis 0,5 Teilen Indulinscharlach in 50 Teilen Wasser zugesetzt.

Der Stoff wird nach der Passage des Diazobades gespült und 5 Minuten bei 40° C mit 5 Teilen Seife pro 1000 Teile Wasser geseift.

Der so gefärbte Stoff wird mit einer Ätzfarbe, die 250 Teile Rongalit C pro 1000 Teile enthält, bedruckt und 5 Minuten im Mather-Platt-Apparat gedämpft.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden, darin bestehend, daß man Druckfarben verwendet, welche außer Formaldehydsulfoxylat, eventuell in Verbindung mit Formaldehydbisulfit, Salze organischer Ammoniumverbindungen bzw. freie Ammoniumbasen enthalten, wobei die Salze der Ammoniumverbindungen, sofern sie selbst Farbstoffe sind, nicht gleichzeitig auch zur Illumination dienen sollen.

No. 186050. (S. 22582.) KL. 8 n. CARL SÜNDER IN IWANOWO-WOSSNESSENSK.

Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf α -Naphthylaminbordeaux.

Vom 6. April 1906.

Ausgelegt den 11. Februar 1907. — Erteilt den 29. April 1907.

Bekanntlich ist das sogenannte Naphthylaminbordeaux (der durch Kuppeln von diazotiertem α -Naphthylamin mit β -Naphthol auf der Faser hergestellte Farbstoff) nur äußerst schwer ätzbar. Insbesondere läßt er sich auch nicht ohne weiteres mit den bekannten Hydrosulfitpräparaten ätzen. Es wurde nun gefunden, daß man ein ausgezeichnetes Ätzweiß erhalten kann, wenn man beim Ätzen mit Hydrosulfiten oder deren Ersatzmitteln, wie Rongalit, Hydrosulfit NF usw., der Ätzfarbe Anthrachinon zusetzt. Zur Erzielung des Effektes genügen sehr geringe Mengen Anthrachinon, z. B. 5 bis 10 g pro Kilo Ätzfarbe. Auch kann man durch Zusatz geeigneter Farbstoffe auf diese Weise leicht zu klaren Buntätzeffekten gelangen.

Beispiel:

Eine in üblicher Weise durch Klotzen mit β -Naphthol und nachherige Behandlung

mit α -Diazonaphthalin hergestellte Färbung wird mit folgender Ätzfarbe bedruckt: 200 g Rongalit C (Formaldehydsulfoxylat, Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie 1905, S. 394), 500 g British Gum 1:1, 293 g Wasser, 7 g Anthrachinonpulver.

Nach dem Drucken wird 5 Minuten im Mather-Platt gedämpft, gespült, geseift und getrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Erzeugung von Weiß- oder Buntätzeffekten auf Naphthylaminbordeaux mit Hilfe von Hydrosulfiten oder deren Ersatzprodukten, wie Hydrosulfit NF, Rongalit usw., dadurch gekennzeichnet, daß man den Ätzpasten Anthrachinon zusetzt.

No. 170905. (C. 12800.) KL. 8 n.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zum Buntätzen von Baumwollfärbungen.

Vom 5. Juni 1904.

Ausgelegt den 4. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Paranitranilinrot außerordentlich widerstandsfähig gegen die Wirkung der bekannten Chloratätze ist. Bringt man nun zugleich einen mit Chlorat ätzbaren Farbstoff (z. B. Diamingelb, Oxydiaminschwarz, Immedialbraun, Methylviolett usw.) und Paranitranilinrot auf die Faser — sei es, daß man Paranitranilinrot überfärbt, oder auf bereits gefärbtem Material Paranitranilinrot erzeugt — und bedruckt dann mit Chloratätze, so erscheinen beim Dämpfen die geätzten Stellen leuchtend rot. Wendet man gleichzeitig an anderen Stellen eine Ätze an, die wie etwa Hydrosulfit (Hydraldit) beide Farbstoffe weiß ätzt, so erhält man beim Dämpfen zugleich weiße und rote Effekte. Wird diesem zweiten Reduktionsätzmittel ein nicht reduzierbarer Farbstoff, z. B. Thioflavin T

zugesezt, so erhält man statt der weißen beliebig bunte Nebeneffekte.

Das Verhalten des Paranitranilinrots gegen Chloratätze war nicht vor auszusehen. Es ist zwar bekannt, daß Paranitranilinrot beständig gegen Oxydationsmittel ist. Es gibt jedoch zahlreiche Farbstoffe, die gegen Oxydationsmittel ungemein beständig sind, wie z. B. das mit Wasserstoffsperoxyd entwickelte Immedialblau, das mit Chromsäure avivierte Vidalschwarz, viele Beizenfarbstoffe usw., die doch durch Chloratätze weiß geätzt werden. Auch der Indigo ist bekanntlich einer der chlorechtesten Farbstoffe und widersteht trotzdem der Chloratätze nicht. Es ist also keineswegs eine Regel, daß mit der allgemeinen Beständigkeit von Farbstoffen auch das Verhalten gegen Chloratätze parallel läuft; im Gegenteil widerstehen

oxydationsbeständige Farbstoffe der Chloratätze fast nie. Auch die Silbermannsche Angabe (vergl. Fortschritte auf dem Gebiete der chem. Technologie der Gespinnstfasern 1903, Bd. II, S. 224, Zeile 18 bis 22 von unten), daß man mit p-Nitranilinrot gefärbte Stoffe durch eine Passage in verdünnter Chloratlösung lichtechter machen könne, lieferte hierfür nicht den mindesten Anhaltspunkt; denn kein einziger der bekannten mit Chloratätze ätzbaren Farbstoffe verändert sich, wenn man damit gefärbte Stoffe nach der Vorschrift von Silbermann imprägniert. Das in Laubers Handbuch des Zeugdrucks, Bd. III, S. 101 und 102 beschriebene Schmidische kombinierte Ätzverfahren von Anilinschwarz und Paranitranilinrot ist wesentlich von dem erfundenen verschieden und technisch von viel geringerem Werte. Zunächst ist es auf die unschöne Nuance „Anilinschwarz plus Pararot“ beschränkt, während bei dem vorliegenden Verfahren die ganze Skala der direkt färbenden Baumwollfarbstoffe mit Pararot vereinigt werden kann. Dann kann das Anilinschwarz nicht nachträglich geätzt werden, sondern man muß zuvor eine Reserve aufdrucken, was das Verfahren sehr umständlich macht. Daß das Auffärben eines Diaminfarbstoffes einfacher ist als die Anilinschwarzfärberei, ist zudem nicht zu bezweifeln. Für die Praxis kommt nun noch das weitere Moment in Betracht, daß es nach dem vorliegenden Verfahren möglich ist, beliebige Mengen fertig gefärbter Ware auf Lager zu legen und nach Eingang von Bestellungen auf bestimmte Dessins diese dann mit den erforderlichen Ätzen sofort herzustellen, was bei dem Schmidischen Verfahren unmöglich ist. Hier-

durch ist eine rationelle Zeit- und Arbeitseinteilung ermöglicht.

Beispiel:

Baumwollstoff wird mit 2 pCt seines Gewichts Diaminnitrazolschwarz B gefärbt, durch ein alkalisches Bad von 15 g β -Naphthol im Liter genommen und dann durch eine Lösung von Diazoparanitrobenzolchlorid passiert. Nach gutem Spülen und Trocknen wird das Gewebe mit folgender Ätze bedruckt:

- 70 g Kaolin werden mit
- 70 g Wasser gut verrieben, mit einer Lösung von
- 175 g Natriumchlorat in
- 240 g Wasser gemischt und unter Zusatz von
- 250 g Britisch Gummi gekocht; bei etwa 60° C werden
- 125 g fein gepulverte Weinsäure und nach dem Erkalten
- 70 g Ferricyanammiumlösung 25° Bé. eingeführt.

Das bedruckte Gewebe wird im Mather-Platt kurz gedämpft, gewaschen und getrocknet. Es zeigt alsdann ein rotes Muster auf braunem Grund.

Patent-Anspruch:

Verfahren zum Buntätzen von Baumwollfärbungen, darin bestehend, daß man Paranitranilinrot und einen mit Chlorat ätzbaren Farbstoff auf der Faser fixiert und dann mit Chloratätze bedruckt und dämpft.

Pharmazeutische Produkte.

Die Anordnung der Patente dieser sehr umfangreichen Gruppe wurde nach denselben Gesichtspunkten durchgeführt wie im letzten Bande (VII, S. 591 ff.), indem in erster Linie die beabsichtigten physiologischen Wirkungen der neu dargestellten Verbindungen das Klassifizierungsmoment abgaben. Streng einhalten ließ sich dieses Prinzip auch diesmal nicht, da bei einer ganzen Reihe neuerer Heilmittel gleichzeitig sehr verschiedenartige Wirkungen auftreten sollen. Von einer ausführlichen Besprechung der einzelnen Medikamente wurde abgesehen, um so mehr, da durch die Merckschen Jahresberichte, chemisch durch die Arzneimittelsynthese von S. Fraenkel eine Orientierung auf diesem Gebiet nicht schwierig ist.

Die Verbindungen, für welche eine Verwendung als

Antiseptika

beabsichtigt ist, gliedern sich chemisch in die Unterabteilungen

- Formaldehydpräparate,
- Phenole und deren Derivate (Teerpräparate, Kreosot, Guajakol, Santalol, Salicylsäurepräparate),
- Organische Jodverbindungen.

Für die Desinfektion von Räumen mittelst Formaldehyddämpfen konnten (auf bakteriologischem Wege) die Bedingungen präzisiert werden, welche einen sicheren Erfolg garantieren, und es liegen eine große Zahl apparativer Konstruktionen vor, welche die erforderliche Menge Formaldehyd zugleich mit der als unerlässlich notwendig erkannten Wassermenge zu verdampfen gestatten. Bequemer für derartige Zwecke, weil von einer äußeren Wärmequelle unabhängig, aber nicht unwesentlich teurer ist ein Desinfektionsverfahren, nach welchem Paraformaldehyd mit Bariumsuperoxyd und Wasser entpolymerisiert und zusammen mit Wasserdämpfen verflüchtigt wird. Die chemischen Vorgänge dieses sogenannten Autanverfahrens, bei dem sich Paraformaldehyd auch durch wäßrige Formaldehydlösung, Bariumsuperoxyde durch andere Peroxyde (auch durch Kaliumpermanganat) ersetzen läßt, sind nicht ganz klar. Vergl. darüber D. R. P. 177053, 181509, Pat.anm. F. 21805.

Die kräftigen bakteriziden Eigenschaften des Formaldehydes sind mit so starken Reizwirkungen auf die menschlichen Schleimhäute verbunden, daß eine weitergehende Verwendung desselben in der externen und vor allem in der internen Medizin ausgeschlossen ist. Diese Erkenntnis hat schon vor längerer Zeit zur Darstellung von Verbindungen, des Formaldehyds mit zahlreichen anderen organischen Substanzen geführt, deren antiseptische Wirkungen auf den menschlichen Organismus darauf zurückzuführen sind, daß sich aus ihnen mehr oder weniger leicht Formaldehyd wieder abspaltet. Bei der großen Reaktionsfähigkeit desselben lassen sich Kombinationen mit sehr heterogenen Verbindungen vor-

nehmen, die als solche physiologisch indifferent sein können, oder auch ihrerseits eine bestimmte Wirkung ausüben. Beispiele hierfür liegen unter den früheren Patenten bereits in großer Zahl vor (vergl. B. IV, S. 1125—1133, B. V, S. 719—723, B. VI, S. 1120, B. VII, S. 607—621) und die neu vorgeschlagenen Verbindungen lehnen sich in der großen Mehrzahl an bereits dargestellte an, ohne daß wesentlich neue chemische oder physiologische Gesichtspunkte hervorzuheben wären.

Für die verhältnismäßig leicht dissoziierenden ist in erster Linie eine Verwendung zur Desinfektion von Wunden, als Streupulver, eventuell für Blasenbehandlung ins Auge gefaßt. Hierher gehören die Verbindungen von Formaldehyd mit Holztee (D. R. P. 161939, 184269, 184263, Pittylen), mit Stärke, Zellulose oder Milchzucker (D. R. P. 179590, 189036), mit Acetamid (D. R. P. 164610, 164611, Formizin), mit Menthol (D. R. P. 189331).

Für internen Gebrauch bestimmt sind die etwas beständigeren Kondensationsprodukte mit Zitronensäure resp. Hippursäure (Pat.anm. G. 22587, D. R. P. 163238, Hippol). Für all diese Verbindungen lagen bereits Analoga vor. Außer der Formaldehydwirkung soll bei einigen derselben auch die spezifische Wirkung der zweiten Komponente benutzt werden.

Noch beständiger ist bekanntlich das Formaldehyd-Ammoniak-Kondensationsprodukt (Hexamethylentetramin), das sich unter der Bezeichnung Urotropin in der Blasenbehandlung eingebürgert hat. Es läßt sich seinerseits wieder mit andern Substanzen kombinieren, und die vorliegenden Patente beschreiben die Darstellung von Ammoniumverbindungen (z. B. durch Einwirkung von Bromäthylphthalimid D. R. P. 164510) und von borsäuren Salzen (D. R. P. 188815 als Blasendesinfizienz unter der Bezeichnung Borovertin).

Auch die neu vorgeschlagenen Phenol- und Teerpräparate lassen sich in solche sondern, die für die gröbere Desinfektion oder äußere Antisepsis bestimmt sind und in Medikamente für den internen Gebrauch. Zu ersteren gehören wäßrige Lösungen von Phenolen, Kresolen usw. in aromatischen Sulfosäuren (Benzolsulfosäure usw. D. R. P. 181288), sowie die Holzteepräparate der D. R. P. 163446, 171379. Ein nicht nachdunkelndes Steinkohlen-Teerpräparat (D. R. P. 166975) findet als Anthrasol bei der Hautbehandlung Verwendung.

Für internen Gebrauch müssen die Reizwirkungen der freien Hydroxylgruppen durch geeigneten Ersatz des Hydroxyl-Wasserstoffes paralyisiert oder durch Einführung von o-substituierenden Säure-Gruppen in den Benzolkern herabgedrückt werden, was bereits in früheren Patenten bei Darstellung zahlreicher Phenolderivate meist ohne nachhaltigen Erfolg versucht wurde.

Der großen Zahl von Guajakolpräparaten, die für die Behandlung der Tuberkulose bestimmt sind, reihen sich diesmal noch die geruchlosen Alkyloxyessigester des Guajakols an (D. R. P. 171790), die abweichend von anderen beim Einreiben von der Haut resorbiert werden sollen. Guajakolwirkungen werden auch dem Karbaminsäureester des 1·3-Dimethylpyrogallols (Methoxyguajakols), D. R. P. 181593, zugeschrieben. Über Guajakol-o-sulfosäure (Sirolin) vergl. D. R. P. 188506.

Anschließend an die aromatischen Phenole sei an dieser Stelle auf einige Patente hingewiesen, die die Darstellung von Santalolderivaten zum Gegenstand haben und für das Santelöl mit seinen bekannten Wirkungen bei Gonorrhoe einheitlichere und wirksamere Präparate schaffen wollen. Nachdem das wirksame Prinzip des Santelöles in dem Santalol genannten Sesquiterpenalkohol erkannt und isoliert war (vergl. D. R. P. 110485 B. V. S. 916), lag es nahe, dasselbe in verschiedene Derivate, namentlich Ester umzuwandeln, die sich in der Tat zu bewähren scheinen. Diesen Inhalt haben Pat.anm. H. 36794, D. R. P. 173240, 187254, 182627, 192036.

Über einige Umwandlungsprodukte von Eukalyptol und Copaiwabalsam vergl. 164884, 167170, 183185.

Unter den neueren **Salizylsäurepräparaten** der letzten Jahre hat die Acetylsalizylsäure als Aspirin weitaus den meisten Anklang gefunden und analoge Produkte wie Benzoylsalizylsäure D. R. P. 169247, Acetylsalizylamid (D. R. P. 177054) u. a. kommen daneben kaum in Betracht, etwas mehr der im D. R. P. 185800 beschriebene Methylenzitronensäureester der Salizylsäure, der als Novaspirin in den Handel kommt. Der Salizylsäureester des Menthols (Salimenthol), D. R. P. 171453, wird als Antiseptikum und Sedativum empfohlen. Eine andere Gruppe von Salizylsäurederivaten ist als Rheumatika zu Einreibungen bestimmt, wobei das Ziel verfolgt wurde, gut resorbierbare, die Haut nicht reizende und geruchlose Präparate herzustellen, denen die sonstigen Eigenschaften des Gaultheriaöles zukommen und die vorteilhaft als Ersatz desselben benutzt werden können. Hierher gehören die Ester der Salizylglykolsäure D. R. P. 164128, 173776, Salizylglyzerinester D. R. P. 184382, 186111 und Salizylglyzerinformalester D. R. P. 163518. Auch hierfür lagen bereits Analoga vor, vergl. namentlich die Darstellung des Methoxymethylsalizylsäureesters (Mesotan) nach D. R. P. 137585 B. VII, S. 622.

Organische Jodpräparate.

Zu den zahlreichen bereits vorgeschlagenen Ersatzmitteln für Jodoform in der antiseptischen Wundbehandlung, von denen aber bisher keines sich als ernsthafter Konkurrent behaupten konnte, ist in dem p-Jodoanisol D. R. P. 161725 eines neues hinzugekommen, über das bisher günstige Berichte vorliegen. Die Verbindung kommt ihrer explosiven Eigenschaften wegen, in Mischung mit gleichen Teilen Calciumphosphat oder Glycerin als Isoform in den Handel.

In einer größeren Zahl von Patenten beschreiben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die Darstellung jodhaltiger Fettsäuren, die von E. Fischer und J. v. Mering als Ersatzmittel des Jodkaliums in die Therapie eingeführt wurden. Im Handel ist monojodbehensaures Calcium ($C_{22}H_{45}JO_2$)₂Ca unter der Bezeichnung Sajodin.

Antipyretika.

Von der großen Zahl der für medizinische Zwecke dargestellten und in früheren Patenten beschriebenen Phenylpyrazolonderivaten haben sich nur zwei, Antipyrin und dessen 4-Dimethylaminderivat Pyramidon (vergl. D. R. P. 189842) erhalten. Es hat nicht den Anschein, als ob der Arzneischatz noch durch weitere Verbindungen dieser Gruppe bereichert werden würde.

Für das Pyramidon sind im D. R. P. 184850, 189842, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning weitere Darstellungsmethoden beschrieben, auf die hier verwiesen sei. Ein 4-Sulfaminoantipyrin entsteht nach D. R. P. 193632 bei der Einwirkung von Bisulfit auf 4-Nitrosoantipyrin.

Ein Antipyretikum ganz abweichender Zusammensetzung ist das Marenin der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., $m-CH_3-C_6H_4-NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, dessen Darstellung in einer Reihe von Zusatzpatenten zu D. R. P. 157572 (B. VII, S. 638) ausführlich beschrieben wurde.

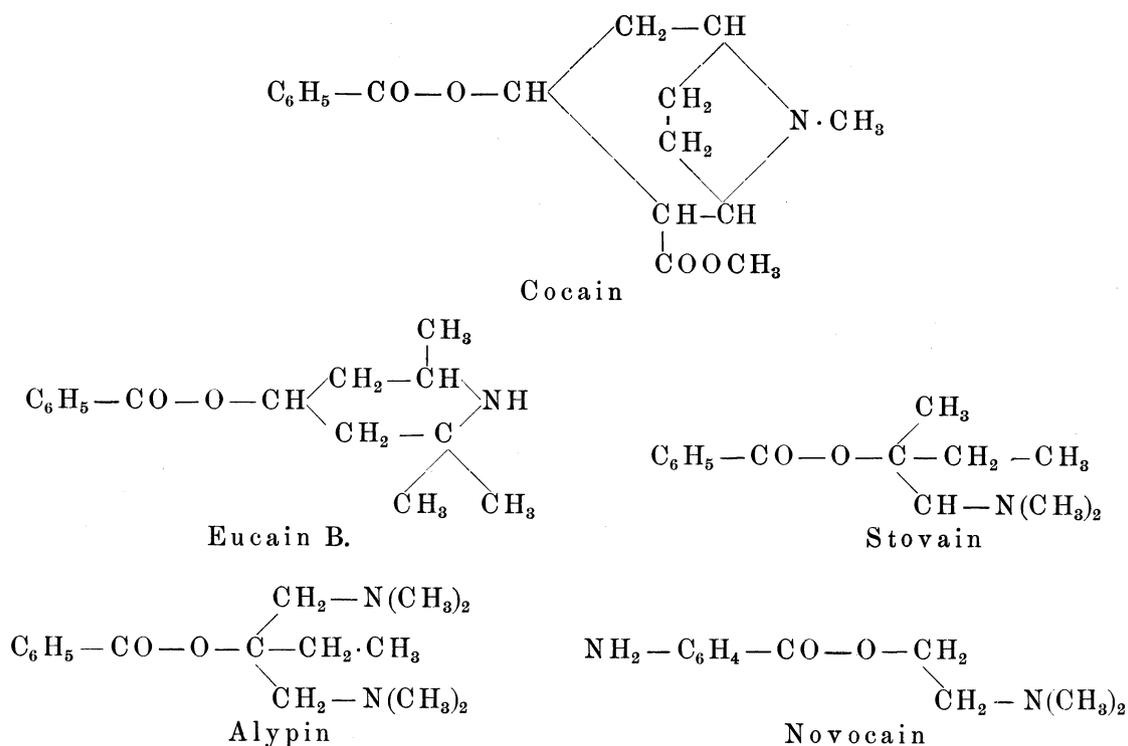
Anästhetika.

Trotz intensivster Bearbeitung dieses Gebietes hat sich bisher noch keine synthetisch darstellbare Verbindung auffinden lassen, die das auch gegenwärtig noch wichtigste lokale Anästhetikum, das Cocain, in allen seinen Eigenschaften zu ersetzen imstande wäre. Keines der zahlreich vorgeschlagenen Surrogate vereinigt in gleichem Maße wie das Cocain die Eigenschaften, leicht löslich zu sein, sich sterilisieren zu lassen und keine Wundquellung sowie keine dolorose Anästhesie zu erzeugen. Diese an ein durchweg brauch-

bares Anästhetikum zu stellenden Anforderungen wären in ihrer Gesamtheit noch zu erfüllen, dagegen käme es auf die gleichzeitigen gefäßverengernden (ischaemischen) Wirkungen des Cocains unter Umständen nicht an und auch eine geringere Giftigkeit wäre für ein Ersatzmittel sehr wünschenswert.

Fingerzeige für die Darstellung der Anästhetika liegen eher in zu großer als zu geringer Zahl vor, da es sich herausgestellt hat, daß eine sehr große Zahl von Verbindungen der heterogensten Zusammensetzung mehr oder weniger anästhesierend wirken*), so z. B. fast alle aromatischen Karbonsäureester. Aus dieser von A. Einhorn ausführlich untersuchten Gruppe haben es verschiedene Repräsentanten zu einer anscheinend dauernden Verwendung bringen können, so namentlich Orthoform (p-Amino-m-oxybenzoesäuremethylester), Orthoform neu (m-Amino-p-oxybenzoesäuremethylester), Nirvanin (Diäthylglykoll-m-amino-o-oxybenzoesäuremethylester) und als einfachstes Derivat Anästhesin (p-Aminobenzoesäureäthylester). Vergl. hierüber D. R. P. 181324.

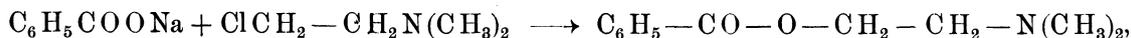
Wichtiger als Cocainersatz scheint eine Gruppe von Benzoesäureestern zu werden, welche auch in ihrer Zusammensetzung einige Analogieen mit dem natürlichen Alkaloid aufweisen. Bekanntlich läßt sich dasselbe auffassen als der Benzoesäureester des Ecgoninmethylesters, in dem der Karbonsäureester eines bicyclischen gesättigten Alkamins, eines Oxypiperidinderivates vorliegt. Diese Erkenntnis regte schon vor einiger Zeit zu Versuchen an, die Benzoylderivate einfacherer Oxypiperidine, der Triacetonaminbasen, als Anästhetika zu verwerten und führte zur Darstellung des Eucains (vergl. B. IV, S. 1215). Seitdem konnte konstatiert werden, daß auch nicht zyklische Alkamine anästhesierend wirken, namentlich in Form ihrer Benzoesäureester, und die vorliegenden Patente beschreiben eine überaus große Zahl derartiger Verbindungen, von denen sich verschiedene als recht brauchbar erwiesen haben. An die erste Verbindung dieser Gruppe, das von Fourneau dargestellte Stovain (D. R. P. 169787) haben sich schnell einige weitere angeschlossen, so das Novocain (D. R. P. 179627) und das Alypin (D. R. P. 173631)



*) Vergl. B. V, S. 699, B. VI, S. 1088, B. VII, S. 592 und S. Fraenkel, Arzneimittelsynthese 2. Aufl., S. 366.

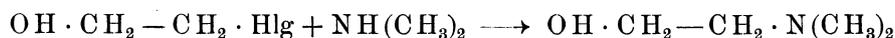
und es scheint nicht unwahrscheinlich, daß die weitere Bearbeitung dieses Gebietes noch interessante Resultate ergeben wird.

Die Darstellung dieser Benzoyl(Amino-, Oxybenzoyl)alkaminester bietet chemisch wenig bemerkenswertes. Sie gelingt durch Erhitzen von Benzoesäureester oder Benzoesäureanhydrid mit dem betreffenden Alkamin, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dasselbe; ferner durch Umsetzung von benzoesauren Salzen mit Halogenaminen (D. R. P. 189335):

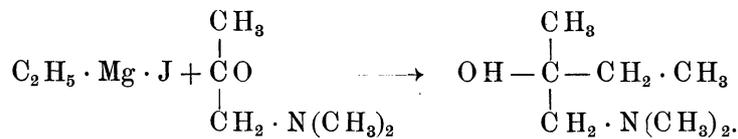


endlich kann man die Veresterung auch vornehmen durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf Mischungen von Benzoesäure und (Alkyl)Aminoalkoholen.

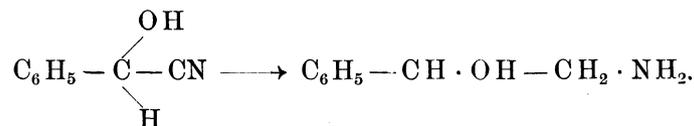
Die erforderlichen Alkamine wurden bisher praktisch am bequemsten aus Halogenhydrinen und aliphatischen Basen erhalten.



Nur die einfacheren Halogenhydrine sind technisch zugänglich. Für die Beschaffung der höher molekularen resp. der entsprechenden Alkamine erwies sich die Grignardsche Reaktion als sehr brauchbar; mittelst Äthylmagnesiumjodid läßt sich sowohl Monochloracetone wie auch Dimethylaminoacetone sehr leicht äthyliren (vergl. 169819 ff.).



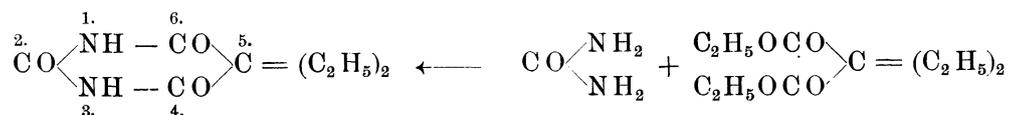
Die gleiche Reaktion läßt sich auch nach D. R. P. 168941, 173610 auf Dichlor- resp. Tetramethyldiaminoacetone ausdehnen und liefert das dem Alypin zu Grunde liegende Alkamin. Aromatische Alkamine werden nach Pat.anm. F. 22679 durch vorsichtige Reduktion von aromatischen Cyanhydrinen erhalten:



Hypnotika.

Für die Darstellung des weitaus wichtigsten Schlafmittels der letzten Jahre, des von E. Fischer und J. v. Mering entdeckten Veronals (Diäthylmalonylharnstoffes) lagen bereits eine Reihe früherer Patente vor, die schon B. VII, S. 593 wiedergegeben werden konnten. Die Zahl derselben hat sich seitdem, weniger aus chemischen als aus geschäftlichen Gründen, noch wesentlich vermehrt. Sie sind hier nach Firmen zusammengestellt, und der Übersichtlichkeit halber seien einige zusammenfassende Bemerkungen über ihren Inhalt vorangeschickt.

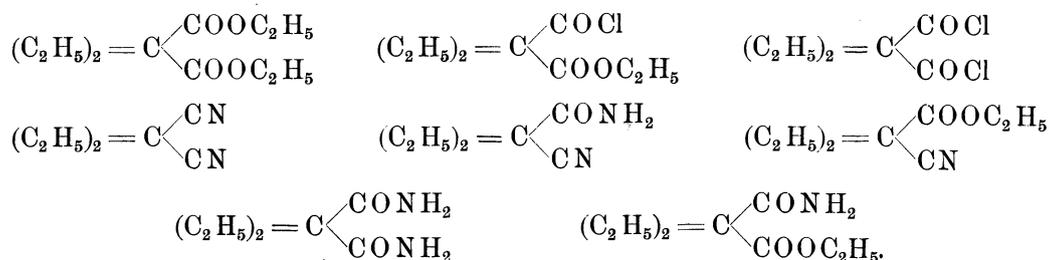
In fast allen Fällen dienen für die Synthese des Diäthylmalonylharnstoffes (= 5 · Diäthyl-2 · 4 · 6-trioxypyrimidin)



bereits diäthylierte Malonsäurederivate als Ausgangsmaterial, weil die nachherige Äthylierung der verschiedenen Pyrimidinderivate ungenügende Ausbeute zu geben scheint. Eine Ausnahme hiervon soll die Äthylierung des 2·Imino-4·6-trioxypyrimidins machen, vergl. D. R. P. 174940. Hiervon abgesehen lassen sich die Verfahren in zwei verschiedene Gruppen ordnen:

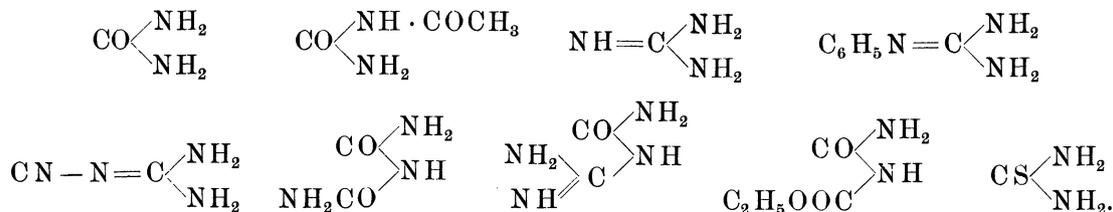
I. In der ersten erfolgt die Darstellung des Veronals durch Vereinigung von Diäthylmalonsäurederivaten mit Harnstoff oder dessen Derivaten unter Anwendung eines Kondensationsmittels. Ursprünglich (D. R. P. 146496 B. VII, S. 651) wurde diese Reaktion durchgeführt mit Diäthylmalonsäureester, Harnstoff und Natriumalkoholat, jedoch sind bei diesen drei Komponenten zahlreiche Variationen zulässig.

An Stelle von Diäthylmalonsäureester lassen sich verwenden: Diäthylmalonylchlorid, Diäthylmalonsäureesterchlorid, Diäthylmalonitril, Diäthylcyanessigester, ferner Diäthylcyanessigsäureamid, Diäthylmalonaminsäureester, Diäthylmalonamid.

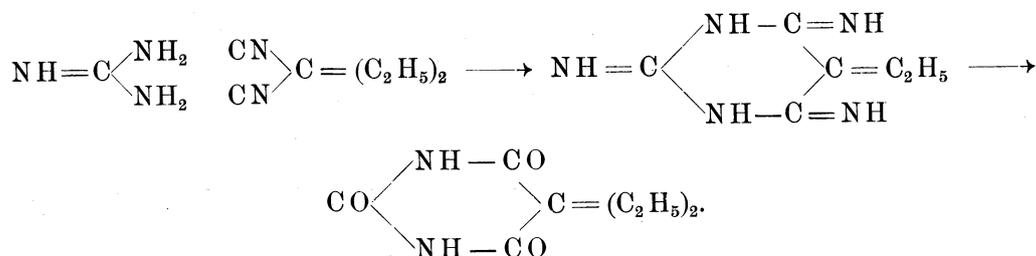


Für einen Teil dieser Verbindungen wurden technisch brauchbare Darstellungsmethoden ausgearbeitet. So läßt sich Diäthylmalonaminsäureester erhalten durch Alkylieren von Malonaminsäureester (D. R. P. 182045), sowie durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Diäthylcyanessigester (D. R. P. 162280); Diäthylmalonamid entsteht in analoger Weise aus Diäthylcyanacetamid, läßt sich aber glatt auch aus Diäthylmalonylchlorid mit wäßrigem Ammoniak gewinnen (Pat.anm. A. 11462).

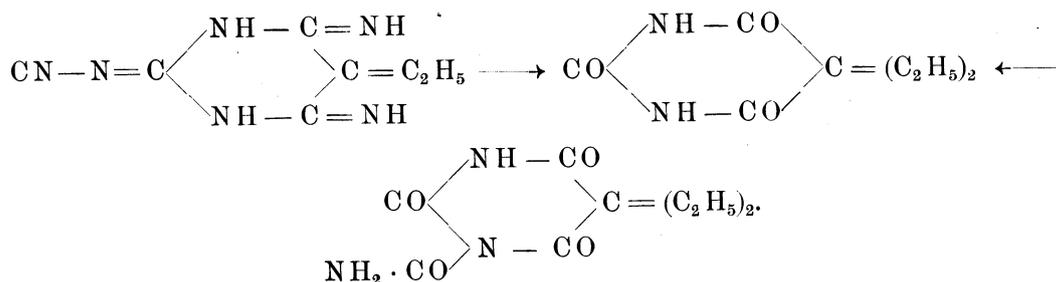
An Stelle von Harnstoff lassen sich für die Kondensation mit obigen Malonsäurederivaten verwenden: Acetylharnstoff (D. R. P. 172980), Guanidin (zuerst in D. R. P. 158592, 158890, B. VII, S. 664 genannt, vergl. ferner D. R. P. 165692), Phenylguanidin (D. R. P. 186456), Dicyandiamid (zuerst in D. R. P. 158591, B. VII, S. 666 benutzt, vergl. ferner D. R. P. 175888, 175589, 165223), Dicyandiamidin (Guanylharnstoff D. R. P. 187990, 170586), Biuret (D. R. P. 162220, 183857), Allophansäureester (D. R. P. 177694), endlich Thioharnstoff (D. R. P. 182764).



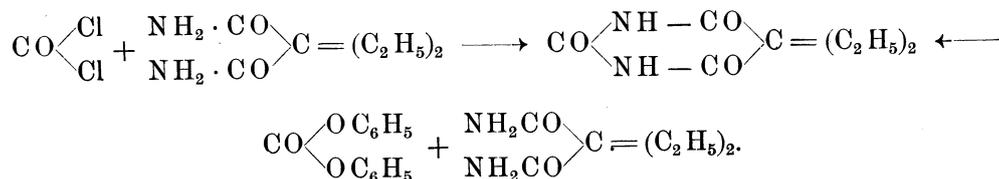
Als Kondensationsmittel können dienen Alkalien, Alkalialkoholate, Natriumamid (D. R. P. 165222), Calciumkarbid (D. R. P. 185963), Natriumcyanamid (D. R. P. 178935). In einigen Fällen erfolgt die Vereinigung obiger Komponenten zu Pyrimidinderivaten auch ohne Kondensationsmittel. Enthalten die zur Kondensation benutzten Malonsäurederivate Stickstoff, verwendet man also Malonaminsäure, Cyanessigester, Malonitril usw., so entstehen die entsprechenden 4- und 6-Imino- resp. 4·6-Diiminopyrimidine, bei der Einwirkung auf Guanidin 2(4·6-Tri-)Iminopyrimidine; so aus Guanidin und Diäthylmalonitril nach D. R. P. 165692, 165693, 2·4·6-Triimino-5-diäthylpyrimidin



Der für die Überführung dieser Iminoderivate in Veronal erforderliche Ersatz von NH durch O gelingt nach verschiedenen Methoden. Er erfolgt durch Einwirkung von Oxydationsmitteln resp. salpetriger Säure (D. R. P. 189076) oder Alkylnitriten (D. R. P. 175592), einfacher durch Erhitzen mit Mineralsäuren (D. R. P. 180669, 165693, Pat.anm. C. 12139) (oder den Sulfaten der Tonerde des Eisenoxydes usw., Pat.anm. C. 14713). Auch die komplizierteren Pyrimidinderivate aus Dicyandiamid, Biuret usw. und Diäthylmalonsäureverbindungen lassen sich auf diesem Wege glatt in Veronal überführen. Vergl. hierüber D. R. P. 165223, 187990, 171147 u. a.

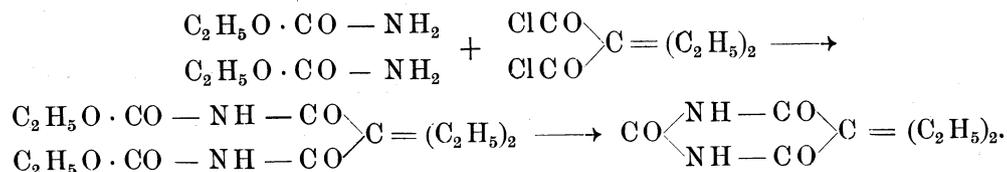


Etwas abweichend von obigen Darstellungsmethoden verläuft die Synthese des Veronals bei der zweiten Gruppe der vorliegenden Patente. Man führt die Bildung des Pyrimidinringes hier nicht durch Vereinigung eines Diäthylmalonsäureesters usw. mit fertigem Harnstoff oder dessen Analogen durch, sondern bildet den Harnstoffkomplex erst nachträglich, indem man dabei von Diäthylmalonamiden und deren Derivaten ausgeht. So entsteht Veronal (neben Malonitril) nach D. R. P. 167332, Pat.anm. A. 11462, durch Umsetzung Diäthylmalonamid mit Phosgen:



In analoger Weise wirken Alkyl- und Arylkohlensäureester (Diphenylkarbonat), D. R. P. 168553, 163136, 168407, 168406.

Endlich kommt der Ringschluß auch zustande, wenn man aus Diäthylmalonylchlorid durch Einwirkung von Urethan die entsprechenden Diurethane darstellt und diese mit Kondensationsmitteln (NaOCH_3) behandelt oder auf höhere Temperatur erhitzt.



Vergl. hierüber die Patente von W. Traube 171992; 172885, 172886, 179946, 180424 und D. R. P. 183628.

Auch der Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff (in den vom Thioharnstoff abgeleiteten 2-Thiopyrimidinen) läßt sich auf verschiedenen Wegen durchführen. Man kann hierfür ein Verfahren anwenden, das bereits in analogen Fällen (Überführung von Thioxanthin in Xanthin (D. R. P. 143725 B. VII, S. 669) erprobt war: Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpeter- oder salpetrige Säure, Wasserstoffsperoxyd und andere, D. R. P. 162219; die Entschwefelung gelingt aber auch beim Behandeln mit Kupfersulfat und anderen Schwermetallsalzen (D. R. P. 170907), ferner über die entsprechenden 2-Aryliminoderivate, welche durch Einwirkung von Anilin usw. auf 2-Thiopyrimidin entstehen (D. R. P. 166266).

Endlich läßt sich Schwefel durch Sauerstoff ersetzen, durch Erhitzen derselben mit Mineralsäuren oder auch mit organischen Säuren, so daß auch Iminoderivate des Thiopyrimidins in einer Operation in Veronal umgewandelt werden können. Vergl. hierüber D. R. P. 173241, 171292, 165649, 172404.

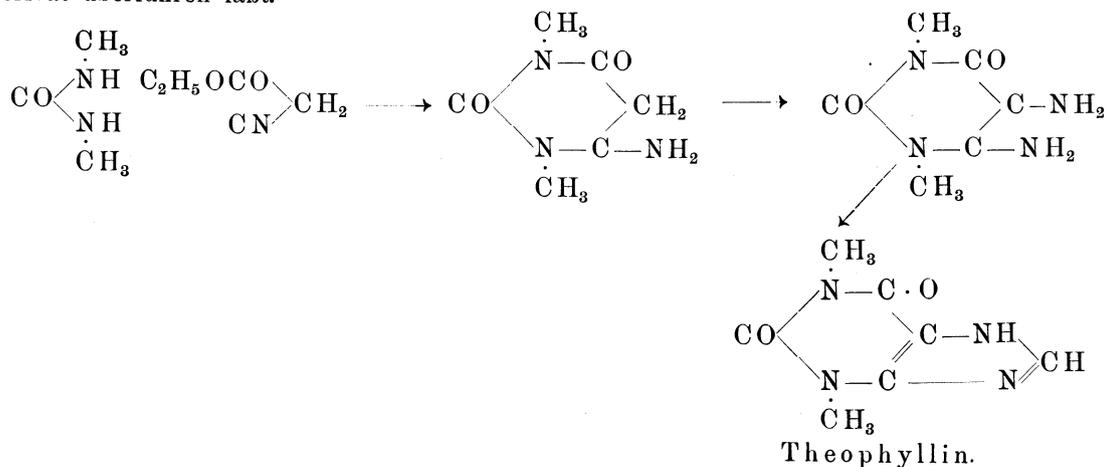
Neben dem Veronal, das von den Firmen E. Merck, Farbwerken Höchst und Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in den Handel gebracht wird, findet aus dieser ganzen Gruppe neuerdings nur noch das analog zusammengesetzte 5-Dipropyldioxyypyrimidin unter der Bezeichnung Proponal als Schlafmittel Verwendung. Die Beobachtungen über unerwünschte Nebenwirkungen dieser Hypnotika scheinen zuzunehmen.

Ein weiteres günstig aufgenommenes Schlafmittel, dessen Darstellung schon in D. R. P. 158220 B. VII, S. 650 beschrieben wurde, ist das Neuronal von Kalle & Co., Diäthylbromacetamid $(C_2H_5)_2 \cdot CBr - CONH_2$. Vergl. darüber auch D. R. P. 165281.

Über einige Chloral- und Chloroformpräparate vergl. den Schluß dieses Abschnittes.

Purinderivate.

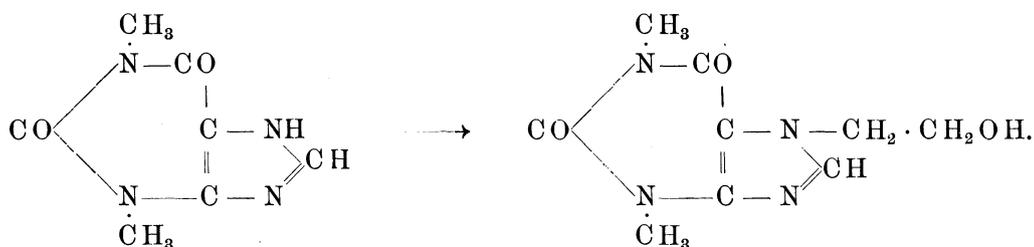
Für die Synthese der pharmakologisch wichtigsten Purinderivate des Kaffees, Theobromins, Theophyllins und anderer Xanthinbasen kam anfänglich nur die technisch zugängliche Harnsäure in Betracht, deren Überführung in obige und zahlreiche andere Purinderivate, auf Grund der klassischen Arbeiten von E. Fischer, bereits früher ausführlich besprochen werden konnte. (Vergl. B. V, S. 700, B. VI, S. 1088, B. VII, S. 594). Hieran schlossen sich in der Folge die synthetischen Darstellungsmethoden von W. Traube, nach denen Cyanessigester mit (methyliertem) Harnstoff oder analogen Verbindungen wie Guanidin, Dicyandiamid usw. zunächst zu einem 6-Iminopyrimidinderivat kondensiert wurden, worauf sich nach Einführung einer 5-Aminogruppe (durch Nitrosierung und Reduktion) das entstehende 5·6-Diaminoderivat z. B. mit Ameisensäure in ein Xanthinderivat überführen läßt.



Diese Synthesen sind von E. Merck in einer Reihe von Patenten (siehe Zusammenstellung am Schluß), welche chemisch wenig bemerkenswertes bieten, noch etwas variiert worden. So kann die Kondensation des Cyanessigesters mit Harnstoffderivaten statt mittelst Natron auch mittelst Natrium, Natriumamid, Natriumalkoholat vorgenommen werden (D. R. P. 165561, 165562, 170657), die Reduktion der Nitrosopyrimidine läßt sich statt mit Schwefelammonium auch mit Metallen und Säure resp. auf elektrolytischem Wege durchführen (D. R. P. 161493, 166267, Guanin läßt sich statt aus Guanidin und Cyanessigestern usw. auch aus Dicyandiamid und Cyanessigestern usw. erhalten. Neue Gesichtspunkte sind hier nicht hervorzuheben.

Über die Kondensation von Cyanessigsäure mit Cyanamid vergl. D. R. P. 167138, 175415.

Für medizinische Zwecke war es wünschenswert, behufs leichterer Resorbierbarkeit verschiedene Xanthinbasen (Theophyllin, Theobromin u. a.) in einer leichter löslichen Form verwenden zu können. Einige der Patente dieser Gruppe suchen diese Aufgabe zu lösen und zwar nach zwei verschiedenen Richtungen. Einmal konnte konstatiert werden, daß z. B. Theobrominnatrium(-baryum-lithium) mit Salicylaten und Benzoaten, ferner auch mit Natriumformiat und m-phosphat leicht lösliche Doppelsalze bildet, sodann lassen sich diese Alkaloide aber auch als solche leichter lösen, wenn man NH-Wasserstoff (statt durch Methyl) durch Oxyalkyle substituiert. So entsteht aus Theophyllin durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin ein wasserlösliches Derivat von der Formel



Vergl. hierüber D. R. P. 191106.

Alkaloide.

Die Arbeiten der letzten Jahre haben wesentliche Aufklärungen über die Konstitution der wichtigsten Pflanzenalkaloide, so namentlich der Morphin- und Chiningruppe, gebracht, damit zugleich aber auch die Aussichten für eine künstliche Herstellung dieser unentbehrlichen Heilmittel stark vermindert, da Methoden zur Synthese der in ihnen offenbar enthaltenen hydroaromatischen Ringsysteme zurzeit noch vollständig fehlen. Auch die früher zahlreichen Versuche, die Wirksamkeit dieser Alkaloide auf bestimmte Atomgruppierungen zurückzuführen, die an einfacheren Verbindungen der Synthese zugänglich sind und so brauchbare Surrogate zu schaffen (Chinolin-, Morpholinderivate), haben keinen Erfolg gehabt und sind in den neu vorliegenden Patenten dieser Gruppe nicht wiederholt worden.

Die erfinderische Tätigkeit hat sich vielmehr fast ausschließlich darauf beschränkt, die fertigen Alkaloide in chemisch sehr einfache Derivate umzuwandeln, die in der Hoffnung dargestellt wurden, unerwünschte Nebenwirkungen herabzudrücken, die Giftigkeit zu vermindern u. a. m.

Hervorzuheben wären in dieser Richtung eine Reihe von Patenten, nach welchen eine Reihe von Morphinalkaloiden resp. deren Umwandlungsprodukte (Apomorphin u. a.) durch Addition von Bromalkylaten in Ammoniumverbindungen übergeführt werden können. Derartige Versuche wurden schon früher vorgenommen und führten beispielsweise zur

Darstellung des Apomorphinbrommethylats aus Apomorphin (im Handel als Euporphin vergl. D. R. P. 158620 B. VII, S. 699), des Atropinbrommethylats (D. R. P. 145996 B. VII, S. 692) und andere. Ein neueres Produkt dieser Kategorie ist das Eukodin (Codeinbrommethylat D. R. P. 166362), dem wie allen derartigen Derivaten zwar weniger giftige, aber auch sehr viel schwächere Wirkungen zukommen.

Außer diesen zur Bildung von Ammoniumderivaten führenden Additionsvorgängen verursacht die Einwirkung von Halogenalkylen, Dimethylsulfat usw. bei einigen Alkaloiden auch substituierende Alkylierungen, indem Wasserstoff einer Hydroxyl- oder reaktionsfähigen Methylengruppe durch Alkyl ersetzt werden kann. Von Wichtigkeit sind derartige Alkylierungen namentlich beim Morphin, das schon seit längerer Zeit durch Methylierung in synthetisches Codein umgewandelt wird. Hierfür wird in D. R. P. 189843 an Stelle von Diazomethan resp. Nitrosomethylurethan Nitrosomethylharnstoff vorgeschlagen.

Aus Narcein entsteht nach D. R. P. 174380 Äthylnarcein, das als Narcyl Verwendung findet.

Eine Anzahl neu beschriebener Acetyl-, Sulfo- und Apoderivate der Morphiumbasen scheinen keine besonderen Vorzüge aufzuweisen.

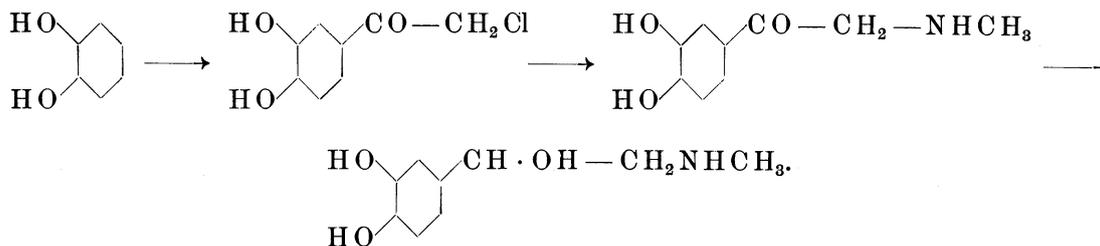
Einige neue in D. R. P. 175097, 180395, 161400 beschriebene Salze resp. Doppelsalze des Cotarnins sollen wie verschiedene ältere Präparate dieses Alkaloids als Blutstillungsmittel dienen.

Über einige von M. Freund dargestellte Derivate des Thebains und Berberins vergl. D. R. P. 181510, 179212.

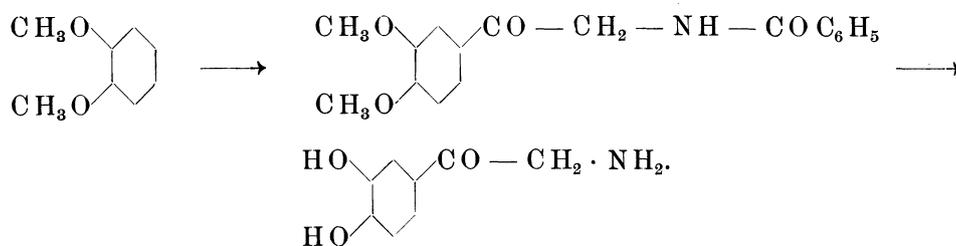
Als wirksamer Bestandteil des Mutterkorns wurde von E. Vahlen eine kristallisierende Verbindung Clavin isoliert und beschrieben; vergl. D. R. P. 175590, 175591.

Die Veresterung der OH-Gruppe des Chinins führt, wie schon früher bei der Darstellung des Euchinins (D. R. P. 91370) konstatiert werden konnte, zu Verbindungen, denen der bittere Geschmack des Chinins fehlt, aus denen aber im Darm leicht wieder Chinin abgespalten wird. Ein neues Darstellungsverfahren für derartige Verbindung mit Hilfe der Grignardschen Reaktion ist in D. R. P. 178172, 178173 beschrieben.

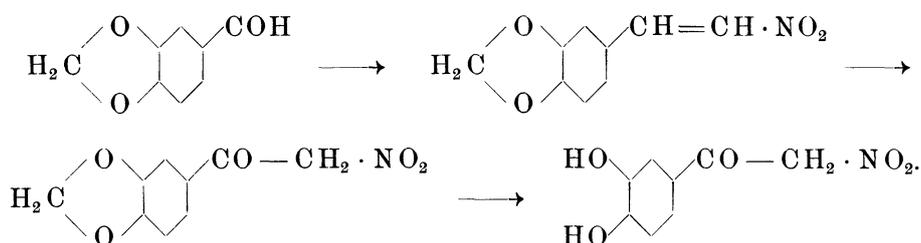
Die Bedeutung, die sich das aus Nebennieren dargestellte Adrenalin (Suprarenin, Epinephrin) als gefäßverengendes Mittel gesichert, veranlaßte nach Aufklärung seiner Konstitution (vergl. B. VII, S. 597) sehr bald zu synthetischen Versuchen, auf die schon hingewiesen werden konnte. Nach D. R. P. 152814 (A. P. 815653 Fr. Stolz, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) B. VII, S. 688 läßt sich das aus Brenzkatechin und Chloressigsäure erhaltliche Chloracetobrenzkatechin durch Methylamin in das entsprechende Aminoketon überführen und letzteres zu dem Aminoalkohol reduzieren, in dem die racemische, aber ebenso wirksame Form des optisch aktiven Adrenalins vorliegt.



Die Synthese derartiger Brenzkatechinderivate läßt sich noch nach verschiedenen anderen Methoden durchführen; nach D. R. P. 185598, 189483 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) erhält man aus Veratrol und Hippurylchlorid ein Dimethoxybenzoylaminoacetophenon, das sich zu Dioxylaminoacetophenon verseifen läßt:



Nach Pat.anm. F. 23511 (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) läßt sich Veratrumaldehyd resp. Piperonal mit Nitromethan kondensiert in das entsprechende Nitroacetophenonderivat überführen, das durch Aluminiumchlorid entalkyliert, durch Reduktion Dioxyaminoacetophenon resp. Dioxyphenyläthanolamin liefert.



Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chlor- und Aminoacetobrenzkatechin, die auffallenderweise zur Bildung von Dioximen führt, vergl. Pat.anm. C. 14689.

Verbindungen verschiedener Zusammensetzung.

Bei der Verwendung von Tannin- und Gallussäure oder andern Gerbstoffen als Darmantiseptika resp. -adstringentia war es wünschenswert, dieselben in einer Form zu verwenden, in der sie den Magen unzersetzt passieren und erst infolge alkalischer Verseifung im Darm zur Wirkung gelangen. Dieses Ziel war bereits vor längerer Zeit erreicht durch Darstellung säurebeständiger Kondensationsprodukte (z. B. mit Formaldehyd:Tannoforn D. R. P. 88082). Das gleiche Problem wird auch in einigen neueren Patenten bearbeitet, in denen Kondensationsprodukte von Tannin mit Formaldehyd und Harnstoff (Urethan) D. R. P. 160273, mit Phenolen und Formaldehyd D. R. P. 188318, mit Zimmtsäure D. R. P. 173729, beschrieben werden. Die Substanzen können auch, in Verbindung mit Wismut, als Streupulver benutzt werden, statt Tannin lassen sich in gleicher Weise gebromte Tannine kondensieren, wodurch die Wirkungen entsprechend modifiziert werden. Für sämtliche Verbindungen lagen bereits Analoga vor.

Eine Anzahl von neuen organischen Wismutsalzen ist in einer besonderen kleinen Gruppe zusammengestellt; sie sollen wie die zahlreichen früher beschriebenen teils als Streupulver (wie Dermatol), teils als Darmantiseptika dienen, in welchem Fall auch die organische Komponente zur Wirkung kommen kann. Neue Gesichtspunkte sind hierbei nicht hervorzuheben.

In dem durch Erhitzen von Anilin mit arseniger Säure darstellbaren Atoxyl, das als Spezifikum gegen die Schlafkrankheit der Tropen neuerdings erhöhtes Interesse gewonnen hat, liegt eine p-Aminophenylarsinsäure vor, deren Bildungsreaktion auch chemisch näher studiert zu werden verdient. Derivate des Atoxyls sind in D. R. P. 191548 beschrieben.

Über die Darstellung der interessanten organischen Phosphorsäureverbindung der Pflanze, die als Phytin vielfach in der Therapie benutzt wird, vergl. D. R. P. 160470, 164298.

Der Inhalt einer Anzahl von Patenten, die die Darstellung einzelner isoliert stehender Verbindungen beschreiben, geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor.

Formaldehydpräparate.

- | | | |
|--------------------|---|---|
| D. R. P. 177053. | } | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zum Entwickeln von gasförmigem Formaldehyd (Autanverfahren). |
| 181509. | | |
| Pat.anm. F. 21805. | } | L. Cassella & Co. Darstellung von Thioformaldehyden. |
| 164506.* | | |
| 162395. | } | Dr. A. Einhorn. Darstellung von Methylolamiden. |
| 164610. | | |
| 164611. | } | Kalle & Co. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid (Acetamid). |
| 189331. | | |
| Pat.anm. L. 22154. | } | K. A. Lingner. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Menthol (Dimethyldimethylenäther). |
| 161939. | | |
| 184269. | } | Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd resp. Chlormethyl und Holzteer. |
| 186263. | | |
| 186885. | | |
| 179590. | } | E. R. L. Blumer. Darstellung einer Verbindung von Formaldehyd und Stärke resp. Cellulose. |
| 189036. | | |
| Pat.anm. G. 22587. | } | Dr. R. Grüter. Darstellung von Methylenzitrone Säure und Methylenhippur. |
| 24619. | | |
| 163238. | } | Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Darstellung von Methylenhippursäure. |
| 164510. | | |
| 188815. | } | Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von borsäurem Hexamethylentetramin. |
| | | |

Teer-, Phenol-, Guajakol-, Santalolpräparate.

- | | | |
|--------------------|---|---|
| D. R. P. 166975. | } | Knoll & Co. Darstellung eines beständigen Steinkohlenteerpräparates. |
| 181288. | | |
| Pat.anm. F. 21578. | } | Dr. A. Friedlaender. Darstellung wasserlöslicher Präparate aus Phenolen und aromatischen Sulfosäuren. |
| 163446. | | |
| 171379. | } | Chemische Fabrik Flörsheim. Darstellung fester alkalilöslicher Produkte aus Buchen- und Birkenholzteer. |
| 162656. | | |
| 171790. | } | Dr. H. C. Fehrlin. Darstellung von Verbindungen des Guajakols mit Eiweiß. |
| 191547. | | |
| 188506. | } | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Alkyloxyacetylderivaten des Guajakols (Santalols, Menthols). |
| 181593. | | |
| 188703. | } | Chemische Fabrik von Heyden. Isolierung von o- und p-Guajakolsulfosäure. |
| | | |
| | } | Basler chemische Fabrik. Darstellung von Karbaminsäureestern des 1·3-Dialkylpyrogallols. |
| | | |
| | } | Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. Darstellung von Borsäure-Borneolester. |
| | | |

- Pat.anm. H. 36794. Heine & Co. Isolierung der alkoholischen Bestandteile des Sandelholzöles.
- D. R. P. 173240. }
 187254. } Knoll & Co. Darstellung neutraler Säureester aus Sandelöl.
 182627. } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Darstellung von Santalolestern.
192036. J. D. Riedel. Darstellung eines festen Produktes aus Santalol und Schwefelsäure.
183185. R. A. Lingner. Darstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaivabalsam.
167170. Knoll & Co. Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam.
164884. F. Henschke. Darstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung.

Salizylsäurepräparate.

- Pat.anm. L. 21847. Dr. A. Liebrecht. Darstellung der Ca- und Li-Salze der Acetylsalizylsäure.
- D. R. P. 177054. Kalle & Co. Darstellung von Acetylsalizylamid.
- V. 5778. }
 6380. } Valentiner & Schwarz. Kondensation von Acetylsalizylsäure mit Formaldehyd (Acetaldehyd, Chloral).
- D. R. P. 169247. F. Hoffmann-La Roche & Co. Darstellung von Benzoylsalizylsäure.
164128. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Salizylsäureglykolester.
173776. Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Salizylsäureglykolester.
- Pat.anm. G. 20528. Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung der Ester der Salizylglykolsäure.
- D. R. P. 184382. }
 186111. } Dr. W. Lange und C. Sorger. Darstellung von Salicylsäureglycerinester.
 163518.* } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Darstellung von Salizylsäureglycerinformalester.
185800. }
 186659. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Methylencitrylsalizylsäure (Novaspirin).
 193114. }
171453. Dr. B. Bibus und Dr. R. Scheuble. Darstellung von Salizylsäuremethylester.

Jod- und Bromverbindungen.

- D. R. P. 161725. Dr. A. Liebrecht. Darstellung von p-Jodo-anisol(phenetol).
180087. }
 186214. }
 180622. }
 187449. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Jod- (und Brom-)fettsäuren und deren Salzen.
 186740. }
 187822. }
 188434. }
- Pat.anm. C. 13419. }
 13420. } Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Jod- und Bromfetten.

- D. R. P. 193189. F. Ulzer und J. Batik. Darstellung von Phosphorsäureester oder Diglyceride von (Jod- und Brom-)Fettsäuren.
 193219. Dr. A. Klein. Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivates.
 Pat.anm. W. 27400. Joh. A. Wülfing. Darstellung einer Doppelverbindung von Glukose und Jodnatrium.

Antipyretika.

- Pat.anm. S. 9474.* Dr. O. Stillich. Darstellung von Sulfacetylverbindungen aromatischer Amine (p-Phenetidin).
 D. R. P. 163034.* } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
 165311.* } von Dipropylacet- und Dialkylmalonyl-p-phenetidin.
 Pat.anm. S. 20561. Société chim. des usines du Rhône. Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolonen.
 C. 13844.* Dr. M. Conrad. Darstellung von 1-Phenyl-4-dialkyl-3·5-diketo-(5-imino-3-keto)pyrazolidinen.
 D. R. P. 184850. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 189842. } von 4-Antipyryldimethylamin und von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.
 193219. E. Scheitlin. Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon.
 180120.* Dr. G. Nardelli und Dr. V. Paolini. Darstellung von jodwasserstoffsäurem Pyramidon.
 160103.* Dr. P. Duden. Darstellung von Bornylendiamin.
 160471. }
 162630. }
 162823. }
 163035. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 163036. } von m-Tolylsemikarbazid (Maretin).
 163037. }
 163038. }

Anästhetika.

181324. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Naphtholsulfosauren Salzen des p-Aminobenzoesäureäthylesters.
 189838. Dieselbe. Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure.
 189333. J. D. Riedel. Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäureeugenolestern.
 179627. }
 180291. }
 180292. }
 Pat.anm. E. 10556. }
 D. R. P. 172568. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 170587. } anästhesierend wirkenden Alkaminester der o-, m- und p-Amino-
 172301. } benzoesäure, der Salizylsäure und Aminozimtsäure.
 172447. }
 188571. }
 187593. }

- D. R. P. 189335. E. Merck. Darstellung von Alkaminestern der p-Aminobenzoessäure.
Pat.anm. E. 11993. Dr. A. Einhorn. Darstellung von Diaminobenzoessäurealkaminestern.
- D. R. P. 169787. } J. D. Riedel. Darstellung von Alkaminsäureestern der Benzoesäure
181175. } (Zimtsäure, Valeriansäure usw.) und Dialkylaminoalkoholen.
Pat.anm. R. 22878. }
- D. R. P. 175080. } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Dar-
181287. } stellung von Benzoesäureestern von Dialkylaminoalkoholen.
189492. }
187209. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
190688. } von Benzoesäureestern von Alkylaminoalkoholen.
173631. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
von Benzoe-usw.-säureestern von alkylierten Diaminoalkoholen.
169746. } J. D. Riedel. Darstellung von Aminoalkoholen durch Einwirkung
189481. } von m-Aminobasen auf Halogenalkohole (Chlorhydrine) resp.
169819. } aus Aminoacetonen und Aminosäureestern und Magnesium-
halogenalkylen.
183361. } Derselbe. Darstellung von Chlorhydrinen $R-CH \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2Cl \end{cases}$
aus Epichlorhydrin und Magnesiumhalogenalkylen(arylen).
- Pat.anm. F. 22679. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
aromatischer Äthanolamine durch Reduktion von Cyanhydrinen.
- D. R. P. 168941. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
173610. } von Dichlor- resp. Diaminoderivaten tertiärer Alkohole mittelst
Magnesiumhalogenalkylen und Dichloraceton usw.
167053. } E. Merck. Darstellung von Dialkylaminobenzhydrilaminen
167462. } $(CH_3)_2N C_6H_4 \begin{cases} \\ C_6H_5 \end{cases} > CH \cdot NH_2$
167463. }
184968. } Derselbe. Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole.
164365. } Derselbe. Darstellung von Dihalogenkohlenwasserstoffen und von
168728. } Säurederivaten derselben.
192035. }

Hypnotika.

- Pat.anm. M. 24275. } 162280. }
24382. } 165225. }
26510. } 165692. }
D. R. P. 182764. } 166448. }
170586. } E. Merck. Darstellung von 162657. } E. Merck. Darstellung von
180119. } 5 - Diäthylpyrimidinen 168405. } 5 - Diäthylpyrimidinen
175795. } (Veronal). 174178. } (Veronal).
162220. } 165222. }
183857. } 185963. }
177694. } 165693. }
172980. } 163200. }
175592. } Dr. O. Wolfes. Darstellung von Veronal.

- D. R. P. 175588. }
 175589. }
 165223. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 187990. } von 5-Diäthylpyrimidinen aus Diäthylmalonsäurederivaten und
 162219. } Harnstoffderivaten.
 171292. }
 180669. }
 173241. }
 163136. }
 168406. } Dieselben. Darstellung von Veronal aus Diäthylmalonamiden und
 168407. } Kohlensäurederivaten.
 183628. }
 171992. }
 172885. } Dr. W. Traube. Darstellung von Veronal aus Diäthylmalonyldi-
 172886. } urethanen.
 179946. }
 180424. }
 172979. }
 170907. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 178935. } von Veronal.
 165649. }
 172404. }
 166266. } Dr. A. Einhorn. Darstellung von Veronal.
 168553. }
 Pat.anm. E. 11819. }
 Pat.anm. C. 14459. }
 12139. }
 D. R. P. 189076. } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Dar-
 174940. } stellung von Veronal.
 171294. }
 182045. }
 171147. }
 Pat.anm. C. 14373. } Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Veronal
 14713. } und analogen Verbindungen.
 D. R. P. 165224. }
 167332. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
 Pat.anm. A. 11462. } von Veronal.
 B. 45503. } C. F. Boehringer Söhne. Darstellung von Veronal.
-
- D. R. P. 165281. }
 166359. }
 170629. } Kalle & Co. Darstellung von Diäthylbromacetamid (Neuronal).
 175585. }
 168451. }
 186739. } Dr. P. Höring und Dr. Fr. Baum. Darstellung von Diäthyl-
 Pat.anm. P. 36444. } bromacetamid.
-

- D. R. P. 170534.* }
 165984. } Dr. S. Gärtner. Darstellung von festem polymerisiertem Chloral.
 176063. } Dr. O. Liebreich. Chloroformerzeugung aus Chloralhydrat und
 Karbonaten.
 Pat.anm. V. 6090.* }
 6187.* } Dr. A. Voswinkel. Darstellung von Trimethyläthylenchloral.

Purinderivate.

- D. R. P. 164424. }
 167140. } Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung
 168293. } löslicher Doppelsalze von Theobromin (Di-, Trimethylxanthin)
 mit Salizylaten.
 170302. } J. D. Riedel. Darstellung leicht löslicher Doppelsalze von 1-Äthyl-
 3-7-dimethylxanthin mit Benzoaten und Salizylaten.
 172932. }
 Pat.anm. H. 40228. } F. Hoffmann-La Roche & Co. Darstellung von Theobromin-
 natrium, Natriumformiat resp. metaphosphat.
 D. R. P. 191106. }
 Pat.anm. F. 23201. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 oxalkylierter Xanthine.

- D. R. P. 161493. }
 166267. }
 165561. }
 165562. } E. Merck. Synthesen von 4-Amino-2-6-dioxyypyrimidinen.
 170657. }
 170555. }
 162336. } Derselbe. Darstellung von Guanin.
 164425. } Derselbe. Darstellung von 8-Aminotheobromin.
 182559. } Dr. P. Hoering. Darstellung von 1-Methyl- und 1-3-Dimethyl-
 4-amino-2-6-dioxyypyrimidinen.
 177768. } Dr. M. Conrad. Darstellung von 1-3-Dimethyl-2-6-4-amino-2-6-
 dioxyypyrimidinen.
 167138. }
 175415. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von
 Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten.

Alkaloide.

189843. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 von Codein aus Morphin mittelst Nitrosoalkylharnstoffen.
 167879. }
 165898. }
 191088. } J. D. Riedel. Darstellung von Bromalkylaten des Apomorphins,
 Morphin resp. Morphinalkyläthers (Codein).
 166362. }
 175796. }
 175068. }
 185601. } Knoll & Co. Darstellung von Acetylmorphin(sulfosäuren).
 188055. }
 188054. } Derselbe. Darstellung von Acetylnarkotin(sulfosäuren).

187138. }
 174380. } Knoll & Co. Darstellung von Aponarcein und von Alkylnarcein-
 183589. } derivaten.
 186884. }
 175079. } Derselbe. Darstellung von phthalsaurem Cotarnin.
 180395. }
 161400. } Dr. A. Voswinkel. Darstellung eines Cotarnin-Eisenchloriddoppel-
 salzes.
 181510. }
 Pat.anm. F. 21847. } Dr. M. Freund. Darstellung von Thebainderivaten.
 D. R. P. 179212. }
 Pat.anm. F. 20430. } Dr. M. Freund (E. Merck). Darstellung von Berberinderivaten.
 D. R. P. 175590. }
 175591. } Dr. E. Vahlen. Darstellung von Clavin aus Mutterkorn.
 Pat.anm. M. 29772.* }
 D. R. P. 173775. } Dr. W. Majert. Darstellung von Pseudotropin.
 166310. } Dr. F. W. Semmler. Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon.
 178172. } E. Merck. Darstellung von schwefligsaurem Eserin.
 178173. } Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. Darstellung
 161401.* } von Chininderivaten mittelst Chininoxymagnesiumchlorid.
 Dr. S. Gabriel und Dr. J. Colman. Darstellung von Chinazo-
 liniumbasen.
 167317. }
 Pat.anm. C. 12991. } Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 (Phenyl)borsaurer Salze des Adrenalins.
 D. R. P. 185598. }
 189483. } Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk. Darstellung einer
 Doppelverbindung von Adrenalin und Aluminiumsulfat.
 Pat.anm. C. 14689. }
 14784. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 14830. } von Hippurylveratrol und ω -Aminoacetobrenzkatechin.
 F. 23511. } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Dar-
 stellung von 3·4-Dioxyphenylglyoxim aus ω -Chloracetobrenz-
 katechin.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 von ω -Nitroacetobrenzkatechin.

Verbindungen verschiedener Zusammensetzung.

- D. R. P. 160273. }
 164612. } Dr. A. Voswinkel (und Dr. R. Lauch). Darstellung von Kon-
 165980. } densationsprodukten aus (bromiertem) Tannin, Harnstoff und
 171788. } Formaldehyd.
 180864. }
 188318. } Dr. H. Hildebrandt. Darstellung von Kondensationsprodukten
 aus Tannin, Phenolen und Formaldehyd.
 Pat.anm. G. 20627.* }
 D. R. P. 173729. } A. Goubeau. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Tannin
 und Formaldehyd.
 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Darstellung
 von Tannin-Zimtsäureverbindungen.
 187943. }
 187869. } Fr. Fritzsche & Co. Darstellung von o-Oxychinolinsulfat resp.
 -sulfosäure.

190956. R. Griese. Darstellung eines Doppelsalzes aus Jodoxychinolin-sulfosaurem Ammoniak und Jodammonium.
-
161663. G. Hell & Co. Reinigung sulfonierter schwefelhaltiger Mineralöle durch Dialyse.
162059. Compagnie „Morana“. Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe.
- 169356.* Société anon. de la Thyoleine. Abscheidung von Ichthyol-sulfosäure.
164664. Chemische Fabrik von Heyden. Herstellung kolloidaler Schwefel- und Selenpräparate mit Eiweißverbindungen.
168408. } Dieselbe. Darstellung von Wismutdisalicylat und -ditannat.
172933. }
191385. Dr. E. Wörner. Darstellung von Wismutcholat.
164663. } Kalle & Co. Darstellung kolloidaler Wismutoxydpräparate.
172683. }
177109. } Dr. A. Busch. Darstellung von (Formaldehyd-)Jodwismut-Eiweiß-
189478. } verbindungen.
-
165897. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester.
185962. } Knoll & Co. Darstellung von Chlor- und Bromisovalerianylharn-
191386. } stoff.
189839. Fr. Ulzer, J. Batik und Dr. R. Sommer. Darstellung von Diacylaten aus Glycerin und höheren Fettsäuren.
179591. Dr. E. Ziegler. Darstellung von Lecithin.
188005. Dr. M. Siegfried. Isolierung von Glykokoll usw. mittelst der Karbaminsäuren.
- Pat.anm. R. 23757. J. D. Riedel. Darstellung von Cholin aus Lecithin.
- D. R. P. 183328. Dr. H. Endemann. Darstellung von Harzsäuren durch Oxydation von Abietinsäure.
176945. J. D. Riedel. Darstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.
189334. Dr. E. Wörner. Darstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.
- D. R. P. 191548. } Kuratorium der G. und Fr. Speyerschen Studienstiftung.
Pat.anm. K. 6536. } Darstellung von Derivaten der o- und p-Aminophenylarsinsäure
D. R. P. 191548. } (Atoxyl).
171485. J. D. Riedel. Darstellung von chlorsaurem Quecksilberoxydul.
170727. Freds Stearns & Co. Darstellung von Bernsteinsäuresuperoxyd.
160470. } Dr. Sw. Posternak. Isolierung von Phytin.
164298. }
167637. C. F. Boehringer & Söhne. Elektrolytische Reduktion von Nitro- zu Aminoguanidin.
186005. Valentiner & Schwarz. Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazoverbindung und Flußsäure.
174941. J. D. Riedel. Darstellung von Chinazolin.
164426. Kalle & Co. Darstellung von Benzoyldihydrochinazolin.
161235. E. Merck. Darstellung von Endiminotriazolonen.
- 167572.* Dr. A. Einhorn. Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin.
-

No. 177053. (F. 20413.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd.

Vom 13. Juli 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Während Paraform sich bekanntlich durch Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Ameisensäure oxydiert, wird dieser Körper, wie gefunden wurde, durch Einwirkung alkalisch reagierender Metallsperoxyde auffallenderweise in gasförmigen Formaldehyd übergeführt. Diese Reaktion tritt beim Natriumsperoxyd so intensiv ein, daß ein Gemisch der beiden Komponenten bereits durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sich bald unter explosionsartigen Erscheinungen und lebhafter Formaldehydgasentwicklung entzündet. Mildert man jedoch die Einwirkung des Natriumsperoxydes durch zweckentsprechende Verdünnung, beispielsweise durch Mischen mit Pottasche oder Soda in Pulverform, so verläuft die Reaktion bedeutend langsamer und tritt überhaupt erst bei Anwesenheit einer genügenden Wassermenge ein. Noch besser haben sich zu diesem Zwecke minder reaktionsfähige Superoxyde, namentlich das Bariumsperoxyd, bewährt, mit Hilfe dessen sich ein Gemisch darstellen läßt, welches je nach der Menge der anwesenden Feuchtigkeit geringe oder größere Mengen Formaldehyd abspaltet. Die besten Resultate hat bisher eine Mischung ergeben, welche auf $2\frac{1}{2}$ Teile Bariumsperoxyd 1 Teil Paraform enthält. Versetzt man 25 g dieser Mischung mit 15 bis 20 ccm Wasser, so tritt nach einigen Augenblicken eine Gasentwicklung ein, welche unter stärkerer Wärmeentwicklung sich steigert, und nach kurzer Zeit entweichen dem Gemische unter heftigem Aufbrausen Ströme von Formaldehyd und Wasserdampf, welche sich vortrefflich zu einer Desinfektion geschlossener Räume eignen. Aus einem Gemisch von 3 Teilen Strontiumsperoxyd, 1 Teil Paraform und 20 Teilen Wasser kann eine regelmäßige, andauernde Entwicklung von Formaldehyd erhalten werden, wobei nur eine geringe Erwärmung der Flüssigkeit zu beobachten ist. Die Wassermenge kann auch wesentlich erhöht werden. An Stelle von Paraform können auch die anderen polymerisierten Formaldehyde, wie z. B. Trioxymethylen usw., Anwendung finden. Das durch vorliegendes Verfahren erhältliche gasförmige Produkt enthält wahrscheinlich geringe Mengen Wasserstoffsperoxyd, denn nach dem Waschen mit Wasser hinterbleibt reiner Sauerstoff.

Das vorliegende Verfahren hat gegenüber der bekannten Entwicklung von Formaldehydgas aus polymerisiertem Formaldehyd mit Hilfe

von gebranntem Kalk die neue technische Wirkung, daß es mit jeder beliebigen Wassermenge ausgeführt werden kann und die Entpolymerisierung des Paraforms bei Anwendung von genügend Wasser eine vollständige ist. Dies hat seine Ursache darin, daß es bei dem neuen Verfahren auf die beim Mischen der Superoxyde mit relativ viel Wasser freiwerdende verhältnismäßig geringe Wärmemenge, die bei Anwendung größerer Wassermengen kaum zutage tritt, nicht ankommt, vielmehr eine chemische Umsetzung der Metallsperoxyde mit dem polymerisierten Formaldehyd stattfindet, wobei sich der Formaldehyd aus der Flüssigkeit entwickelt, und nicht wie bei dem Kalkverfahren lediglich eine Vergasung durch Wärme stattfindet. Das Verfahren zur Entwicklung von Formaldehyd mit Hilfe von Kalk kann dagegen nur dann angewendet werden, wenn dem ungelöschten Kalk die gerade zur Löschung notwendige Menge Wasser zugeführt wird. Hierbei wird aber nur ein Teil des Paraforms, und zwar lediglich durch die beim Löschen freiwerdende Wärme vergast.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd durch Einwirkung alkalisch reagierender Substanzen in Gegenwart von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierende Substanzen Metallsperoxyde verwendet werden.

Fr. P. 366605 vom 26. Mai 1906. Für die Desinfektion von Räumen bringt die Firma eine trockene Mischung von ca. 30 Teilen Paraformaldehyd und 70 Teilen Baryumsperoxyd als Autan in den Handel, welche mit ca. 80 pCt ihres Gewichtes an Wasser übergossen äußerst energisch Wasserdampf und Formaldehyd (ca. 50 bis 60 pCt des Paraformaldehyd) entwickelt. Die Autanverpackung ist nach der Größe des zu desinfizierenden Raumes dosiert (für 10 cbm 330 g Autan) und eine Mischung für nachherige Ammoniakentwicklung beigegeben. Die Entpolymerisierung des Paraformaldehyds scheint durch katalytische Wirkung des Baryumsperoxyds bewirkt, das nur zum kleinen Teil oxydierend wirkt.

Das Autanverfahren hat sich wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung beim Fehlen jeder Apparatur, Ausschluß von Feuergefahr usw. gut eingeführt. Vergl. die Angaben des Erfinders Dr. A. Eichengrün, Zeitschr. für angew. Chemie XIX, S. 1412 sowie die bereits umfangreiche hygienische und medizinische Literatur.

No. 181509. (F. 20482.) Kl. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd.

Zusatz zum Patente 177053 vom 13. Juli 1905.

Vom 4. August 1905.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Das Verfahren des Hauptpatentes zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd besteht darin, daß man alkalisch reagierende Metallsuperoxyde in Gegenwart von Wasser auf polymerisierten Formaldehyd einwirken läßt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu demselben Zwecke und mit demselben Erfolg auch die sich von den alkalisch reagierenden Metallsuperoxyden ableitenden Persäuresalze, wie z. B. Perborate, Pertitanate usw., verwenden kann. Die Entwicklung des Formaldehyds kann durch Zusatz von alkalisch reagierenden Substanzen, wie beispielsweise Pottasche, Natriumhydroxyd, Kalk usw., beschleunigt werden.

Dieses Verfahren unterscheidet sich sehr wesentlich von demjenigen des erloschenen Patentes 107244. Im Gegensatz zu Kalk erzeugen die Salze der Persäuren mit Wasser keine Wärme und spalten bereits ohne äußere Wärmezufuhr Formaldehydgas aus Paraform usw. ab. Diese Entwicklung des Formaldehyds aus der Flüssigkeit erfolgt im vorliegenden Falle infolge einer chemischen Umsetzung des polymerisierten Formaldehyds mit den Persäuresalzen, welche Umsetzung durch die Anwesenheit von Alkali beschleunigt werden kann. Es ist jedoch ohne prinzipielle Bedeutung, ob man zu diesem Zwecke Kalk oder eine andere alkalisch reagierende Substanz verwendet, ein Beweis, daß es auf die beim Löschen des Kalkes freiwerdende Wärme hier gar nicht ankommt. Die Methode der Formaldehydentwicklung mit Hilfe von Kalk, welche auf einer Vergasung des Formaldehyds beruht und

nur mit der zur Löschung nötigen Menge Wasser ausgeführt werden kann, hat den Nachteil, daß die beim Löschen des Kalkes frei werdende Wärmemenge nicht zur vollständigen Entpolymerisation des Paraforms ausreicht. Nach dem erloschenen britischen Patent 27659/96 wird polymerisierter Formaldehyd mit neutralen Salzen, wie z. B. Kochsalz usw., vermischt, aus dieser Mischung werden dann Pastillen geformt, welche in einem Autoklaven erhitzt werden sollen. Irgendwelche besonderen Wirkungen üben hierbei die zugesetzten Salze nicht aus.

Zur Ausführung des neuen Verfahrens mischt man beispielsweise gleiche Teile Natriumhydroxyd, Natriumperborat und Paraform und übergießt die Mischung in einem offenen Gefäß mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser. Unter starker Erwärmung beginnt sofort ein Aufschäumen und ein Entweichen größerer Mengen von Formaldehyd. Oder man verwendet gleiche Teile Kaliumhydroxyd, Natriumpertitanat und Paraform. In derselben Weise wirken auch die Alkali- oder Erdalkalisalze anderer Persäuren wie z. B. Pervanadinsäure, Peruransäure, Perzirkonsäure, Perpolybdänsäure usw.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man anstatt alkalisch reagierender Metallsuperoxyde hier die sich von ihnen ableitenden Salze von Persäuren verwendet.

PATENTANMELDUNG F. 21808. Kl. 12 o.

FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von gasförmigem Formaldehyd.

Zusatz zum Patent 177053.

Vom 23. Mai 1906.

Ausgelegt den 16. Mai 1907.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 177053 und 181509 geschützten Verfahrens zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd, darin bestehend, daß man an Stelle von polymeri-

siertem Formaldehyd wäßrigen Formaldehyd mit alkalisch reagierenden Metallsuperoxyden oder den sich von ihnen ableitenden Persäuresalzen behandelt.

Fr. P. 366605, Zusatz vom 15. Februar 1907.

No. 164506. (C. 12604.) KL. 12 o.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd.

Vom 25. März 1904.

Erloschen Juli 1906.

Ausgelegt den 15. Mai 1905. — Erteilt den 18. August 1905.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd ist bereits früher von Baumann (Berichte d. D. chem. Ges. XXIII, S. 60 und 1869) studiert worden, der hierbei die Bildung des Trithioformaldehyds (H·CHS)₃ beobachtete. Es war jedoch bisher nicht bekannt, daß auch Metallverbindungen des Schwefelwasserstoffes, wie Schwefelalkalien, imstande sind, sich mit Formaldehyd zu stabilen Verbindungen zu vereinigen. Trägt man in die Lösung von Schwefelnatrium unter mäßigem Erwärmen Formaldehyd ein, so wird dieser gebunden, und in einem bestimmten Punkte verschwindet das Schwefelnatrium völlig, so daß eine Probe der Lösung Silber nicht mehr schwärzt. Die Konstitution der so erhaltenen Verbindung konnte noch nicht sicher ermittelt werden. Sie enthält kein Alkali. Der Schwefelgehalt wurde mit 51,5 pCt im Durchschnitt ermittelt. Die Verbindung unterscheidet sich durch die Zusammensetzung wesentlich von dem von Wohl (Berichte d. D. chem. Ges. XIX, 2344) beschriebenen, aus Hexamethylenamin und Schwefelwasserstoff erhaltenen Thiometaldehyd, in welchem 68,68 pCt Schwefel gefunden wurde. Sie enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 229° C. Der Wohlsche Thioformaldehyd schmilzt bei 175°, der Trithioformaldehyd bei 216° C. Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Eisessig, während Trithioformaldehyd sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und Wohls Thioformaldehyd in Eisessig unlöslich ist.

Die neue Verbindung ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel und in der Kälte

chemisch unwirksam, wird aber bei höheren Temperaturen, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, Sulfiten und anderen Salzen, leicht gespalten. Infolge dieses Verhaltens eignen sich die neuen Verbindungen in hervorragender Weise zum Fixieren von Sulfifarben durch Drucken und Dämpfen*), da man z. B. die zunächst neutrale und haltbare Verbindung bequem mit dem mechanisch verteilten Farbstoff aufdrucken kann und dann erst nach dem Drucken beim Dämpfprozeß das Schwefelalkali in statu nascendi lösend und fixierend wirkt.

Das Herstellungsverfahren der neuen Körper ergibt sich aus folgendem Beispiel:

10 kg Schwefelnatrium krist. werden in 40 l Wasser gelöst und bei 20 bis 80° C 20 l einer 35 prozentigen Formaldehydlösung eingetragen. Die Temperatur der Lösung steigt etwas und es beginnt die Ausscheidung farbloser Kristalle. Schließlich gesteht die Masse zu einem dicken Brei, und es läßt sich kein Schwefelalkali mehr nachweisen. Man filtriert dann ab, wäscht die Kristalle mit etwas Wasser nach und verwendet entweder die Paste oder trocknet vorsichtig am besten im Vakuum.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer schwefelhaltigen Verbindung aus Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Schwefelalkalien in wäßriger Lösung einwirken läßt.

No. 162395. (E. 9584.) KL. 12 o. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von Methylolamiden.*Zusatz zum Patente 158088 vom 23. September 1902.*

Vom 19. Mai 1903.

Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Das durch Patent 158088 geschützte Verfahren gestattet die Darstellung der Methylol-derivate aromatischer Säureamide durch Kon-

densation aromatischer Säureamide mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren.

Es wurde nun gefunden, daß in gleicher

*) Vergl. D. R. P. 168598 S. 831.

Weise analoge Verbindungen auch aus halogen-substituierten, aliphatischen Säureamiden gewonnen werden können, während es nicht gelingt, solche Methylolderivate aus einfachen aliphatischen Säureamiden, wie Acetamid, zu isolieren.

Die erhältlichen neuen Verbindungen sollen als Ausgangsprodukte zur Darstellung neuer Produkte für pharmakologische und photographische Zwecke verwendet werden.

Beispiel 1.

Zu 2 Teilen Monochloracetamid fügt man 2 Teile Formaldehyd von 40 pCt und 0,5 Teile konzentrierte Salzsäure und digeriert etwa 2 Minuten auf dem Wasserbad, bis Lösung erfolgt; dann läßt man erkalten, fügt nach etwa 4 Stunden Natriumacetat hinzu und dunstet die Masse im Vakuum ein, wobei ein halbfester sirupöser Rückstand hinterbleibt, den man mit Aceton extrahiert. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man dann ein dickflüssiges Öl, das allmählich zum Methylolchloracetamid erstarrt. Es kristallisiert aus Aceton in prismatischen Nadeln oder Blättchen, die bei 97 bis 99° schmelzen und beim Erhitzen Formaldehyd abspalten.

Beispiel 2.

2 Teile Trichloracetamid und 6 Teile Formaldehyd werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad 1½ Stunden erwärmt. Die dann filtrierte Lösung wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und verdunstet. Der ölige Rückstand erstarrt allmählich zum Methyloltrichloracetamid, das aus Benzol in bei 92 bis 94° schmelzenden Nadelchen kristallisiert und beim Erhitzen Formaldehyd abspaltet.

Beispiel 3.

Man erwärmt 1 g Monobromacetamid, 1,3 g Formaldehyd von 41 pCt und 0,5 g konzentrierte Salzsäure etwa 1 Minute auf dem Wasserbad, wobei Lösung erfolgt, und fügt nach ¼ Stunde essigsaures Natrium hinzu, dann bringt man die Masse in den Exsikkator, wobei sie zu einem Sirup eindickt, den man mit Aceton extrahiert. Die Lösung erstarrt nach dem Verdunsten des Acetons nach einigen Tagen allmählich zum Methylolbromacetamid



welches sich aus Benzol in verfilzten Kristallen abscheidet, die bei 94 bis 95° schmelzen und beim Erhitzen Formaldehyd abspalten.

Beispiel 4.

Man fügt 0,2 g konzentrierte Salzsäure zu einer Suspension von 1 g Monojodacetamid in 0,5 g Formaldehyd von 41 pCt, wobei nach einiger Zeit ohne äußere Wärmezufuhr Lösung erfolgt; nach etwa ½ Stunde versetzt man dann mit essigsaurem Natrium, filtriert eventuell eine ganz geringe Ausscheidung ab und dunstet die Flüssigkeit im Exsikkator zur Trockne ein. Extrahiert man dann mit Aceton, so geht Methyloljodacetamid $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ in Lösung, welches aus Wasser kristallisiert und bei 128° schmilzt. Beim Erhitzen stößt die Verbindung Joddämpfe aus und entbindet Formaldehyd.

Beispiel 5.

Man erwärmt eine Mischung von 3 g α -Brompropionsäureamid, 1,5 g Formaldehyd von 41,18 pCt, 1½ g Wasser und 1½ g konzentrierte Salzsäure ab und zu auf dem schwach siedenden Wasserbad, wobei man in etwa 2 Minuten eine klare Lösung erhält. Diese wird nach ½ Stunde mit verdünntem essigsauren Natron versetzt, um die Mineralsäure unschädlich zu machen, und über Nacht stehen gelassen. Während dieser Zeit scheiden sich aus der ursprünglich klaren Flüssigkeit 0,2 g Kristalle ab, die man entfernt, das Filtrat wird dann im Exsikkator eingedunstet, wobei eine mit Kristallen durchsetzte, sirupöse Reaktionsmasse hinterbleibt, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton extrahiert wird. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man wieder einen halbfesten Rückstand, aus dem man das kristallisierte Methylol- α -brompropionsäureamid abfiltriert. Die sirupöse Mutterlauge zieht man nun noch mit Äther aus, beim Verdunsten derselben hinterbleibt dann ein Öl, welches noch weitere Mengen des kristallisierten Methylol- α -brompropionsäureamids abscheidet.

Das Methylol- α -brompropionsäureamid



kristallisiert aus Benzol in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 92°, beim Erhitzen spaltet die Verbindung Formaldehyd ab.

Patent-Anspruch:

Abänderung des Verfahrens des Patentes 158088¹² zur Darstellung von Methylolamiden, darin bestehend, daß an Stelle aromatischer Säureamide halogensubstituierte aliphatische Säureamide zur Verwendung gelangen.

No. 164610. (K. 24099.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

**Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid
oder Acetamid.**

Vom 29. Oktober 1902.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Es wurde gefunden, daß man aus Formamid bzw. Acetamid und Formaldehyd Kondensationsprodukte von folgender allgemeiner Zusammensetzung erhalten kann:



wobei R den Rest der aliphatischen Säure bedeutet, wenn man das betreffende Säureamid und den Formaldehyd ohne Anwendung eines Kondensationsmittels in der Wärme aufeinander einwirken läßt. Der Formaldehyd gelangt vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder Paraformaldehyd zur Anwendung. Die angegebene Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse, aus der Molekulargewichtsbestimmung und aus den Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen. Diese spalten in wäßriger Lösung erst beim Erwärmen Formaldehyd ab, beim Erhitzen mit Alkalien entwickeln sie vorzugsweise Ammoniak, beim Erhitzen mit Säuren vorzugsweise Formaldehyd.

Die Einwirkung des Formaldehyds kann in der Weise vor sich gehen, daß man entweder die Säureamide mit Trioxymethylen bzw. Paraformaldehyd kurze Zeit in offenen oder geschlossenen Gefäßen erhitzt, oder indem man auf die wasserlöslichen Säureamide die molekulare Menge Formaldehyd in Form seiner wäßrigen Lösung (Formalin) gleichfalls in offenen oder geschlossenen Gefäßen bei etwa 100° bei Abwesenheit von Säuren einwirken läßt. Man kann auch schließlich in der Weise zum Ziel gelangen, daß man in die Säureamide die erforderliche Menge gasförmigen Formaldehyds einleitet. Den Vorzug von diesen Methoden verdient die erste, da sie die Verbindungen in der besten Ausbeute und reinsten Form liefert, während bei den anderen Darstellungsweisen die Ausbeute weniger günstig und eine Reinigung von geringen Mengen mitentstandener Amine erforderlich ist.

Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

300 g Trioxymethylen oder die berechnete Menge Paraformaldehyd werden mit 450 g Formamid innig gemischt und 10 bis 20 Minuten in einem geschlossenen Gefäße auf 120

bzw. 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die entstandene Flüssigkeit filtriert.

Beispiel 2.

Mit der gleichen Menge Trioxymethylen oder Paraformaldehyd werden 590 g Acetamid verrieben und entweder in einem Kolben im Ölbad oder im geschlossenen Gefäße 10 bis 20 Stunden auf 120 bzw. 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die entstandene Flüssigkeit filtriert.

Die beiden neuen Verbindungen stellen sirupöse, wasserhelle, durchsichtige Flüssigkeiten vor, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis löslich sind, hingegen sich in Äther nicht lösen; sie lassen sich ferner weder unter normalem Druck noch im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Analysen stimmen auf die Formeln:



(Verbindung aus Formamid),



(Verbindung aus Acetamid).

Die neuen Verbindungen sollen mit Rücksicht auf ihre antiseptische und harnsäurelösende Wirkung als therapeutische Mittel Anwendung finden.

Aus der in Liebigs Annalen (310, S. 27) veröffentlichten Arbeit ist bereits die Kondensation von Formaldehyd mit Säureamiden zweibasischer Säuren, auch in Abwesenheit von Säuren, bekannt, wobei aber die Reaktion unter Wasserabspaltung erfolgt. Bei vorliegendem Verfahren tritt kein Wasser aus; die erzielten Produkte stellen aber nicht Gemische aus den Säureamiden und polymerisiertem Formaldehyd vor, sondern sind, wie dies die konstante Zusammensetzung zeigt, wirkliche Verbindungen. Eine Beimischung von Formaldehyd müßte sich durch seine sofortige reduzierende Wirkung in der Kälte auf Silberlösungen nachweisen lassen; die bei vorliegendem Verfahren erhältlichen Verbindungen reduzieren aber erst beim Erwärmen Silberlösung, wobei sie zersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf genannte Säureamide Formaldehyd, vorteilhaft in Form von Trioxymethylen oder

Paraformaldehyd, ohne Verwendung eines Kondensationsmittels in der Wärme einwirken läßt.

Die Verbindung aus Acetamid und Formaldehyd kommt als dickliche Flüssigkeit unter der Bezeichnung Formicin in den Handel.

No. 164611. (K. 24220.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid.

Zusatz zum Patente 164610 vom 29. Oktober 1902.

Vom 15. November 1902.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Im Verfolge des durch Patent 164610 geschützten Verfahrens wurde gefunden, daß bei der Einwirkung des Trioxymethylens auf das Formamid oder Acetamid während längerer Zeit bei höherer Temperatur in sehr guter Ausbeute die Methylendisäureamide entstehen. Aus Trioxymethylen und Acetamid erhält man z. B. das Methylendiacetamid



das bereits von Pulvermacher durch die Einwirkung von Trithioformaldehyd auf Quecksilberacetamid dargestellt worden ist (Berichte d. D. chem. Ges. XXV, 1892, 306). Von dieser Darstellung unterscheidet sich die hier beschriebene durch größere Einfachheit und viel glatteren Verlauf (vergl. namentlich die angeführte Stelle Seite 308, Zeile 10 bis 12). Diese waren nicht vorherzusehen, da bei der Einwirkung von wäßrigen Lösungen des Formaldehyds auf Acetamid das Diacetamid nur in Spuren gebildet wird und selbst bei vierzehntägiger Reaktionsdauer sowohl Formaldehyd als auch Acetamid noch in großen Mengen unverändert zurückbleiben (vergl. Berichte XXV, S. 310). Bei der Ausführung des neuen Verfahrens hat sich ergeben, daß es vorteilhaft ist, die Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien derart zu wählen, daß

auf ein Molekul des polymeren Formaldehyds mindestens zwei Molekule Säureamid zur Einwirkung gelangen.

Beispiel:

30 g Trioxytrimethylen und 118 g Acetamid werden mehrere Stunden auf 150 bis 160° im geschlossenen Gefaße erhitzt. Nach dem Erkalten wird dann vorteilhaft noch einige Zeit bei Luftzutritt erwärmt, worauf dann beim nochmaligen Erkalten das Methylendiacetamid auskristallisiert. Durch einmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol wird es in ganz reiner Form erhalten. In genau derselben Weise wird aus Formamid die entsprechende Methylenverbindung dargestellt.

Patent-Anspruch:

Die weitere Ausbildung des Verfahrens des Patentes 164610 zum Zweck der Darstellung der Methylendisäureamide, dadurch gekennzeichnet, daß man Trioxymethylen auf Formamid oder Acetamid längere Zeit bei höherer Temperatur einwirken läßt, wobei man vorteilhaft auf ein Molekul des polymeren Formaldehyds zwei Molekule Säureamid zur Anwendung bringt.

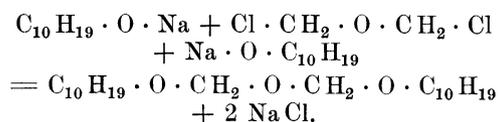
No. 189331. (L. 22155.) Kl. 12o. K. A. LINGNER IN DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Dimethylmethylenäther.

Vom 6. Februar 1906.

Ausgelegt den 2. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Der Dimethylmethylenäther kann dadurch hergestellt werden, daß man Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure bei Temperaturen unterhalb 0° einwirken läßt, oder dadurch, daß man auf Halogenmethylmethylenäther ein Metalloxyd einwirken läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß der Körper auch entsteht, wenn man Metallmenthylat mit symmetrischem Dihalogenmethyläther behandelt. Die Reaktion kann bei Verwendung des Dichlormethyläthers durch die folgende Gleichung dargestellt werden.



An Stelle des Mentholnatriums können auch andere Metallverbindungen des Menthols, z. B. die Kaliumverbindung, die Baryum-, Calcium- usw. -verbindung angewendet werden. Die Ausführung des Verfahrens kann in folgender Weise erfolgen:

10 g symmetrischer Dichlormethyläther werden in 100 ccm Petroläther gelöst und unter Kühlung und Umrühren tropfenweise zu einer mit Natrium gesättigten Lösung von 30 g Menthol in 300 ccm Toluol zugegeben. Nachdem die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, wird mit Sodalösung, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach Abtreiben von Petroläther und Toluol in der Wärme im Vakuum wird bei 15 mm Druck fraktioniert, wobei zwischen 238 und 242° C 25,8 g der Substanz übergehen.

An Stelle des Dichlormethyläthers kann man in dem obigen Beispiel auch z. B. 18 g s-Dibrommethyläther anwenden und sonst in gleicher Weise verfahren.

Ausbeute an Rohprodukt 75,7 pCt der Theorie.

Die Mentholmetallverbindung kann in fertigem Zustande benutzt werden, sie kann aber auch erst während des Verfahrens zur Bildung gelangen, indem man die Komponenten zur Herstellung der Verbindung zusammenbringt.

Dimethylmethylenäther bildet, aus Alkohol umkristallisiert, fettglänzende, schuppige Kristalle, die bei 47° schmelzen. Wird der Körper langsam aus Äther umkristallisiert, so erhält man ihn in schönen großen monoklinen Tafeln, deren Durchmesser oft mehrere Zentimeter beträgt. Die Kristalle sind in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Alkohol, in ätherischen und fetten Ölen. Das Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung beträgt

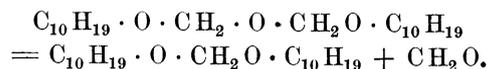
$$\alpha \frac{20,5}{D} = -171,20^\circ$$

(a = 4,40°; l = 1; s = 2,570).

Die Analysenbefunde sind als Mittel aus einer Reihe von Analysen folgende:

C	74,30 pCt	(berechnet: 74,48 pCt),
H	11,85 - - -	11,96 - - -

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in geschlossenem Rohr spaltet der Körper 8,4 pCt, also 1 Molekul Formaldehyd ab und geht dabei in die sehr beständige Verbindung Dimethylmethylenäther (Dimethylformal) über:



Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben einen mittleren Wert von 348,3 gegenüber dem berechneten Wert 354,42.

Der Dimethylmethylenäther soll für pharmazeutische Zwecke, z. B. Desinfektionsmittel, Fiebermittel, und als Ausgangsmaterial für andere Verbindungen benutzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dimethylmethylenäther, dadurch gekennzeichnet, daß man symmetrischen Dihalogenmethyläther auf Mentholmetallverbindungen einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG L. 22154. KL. 12 o. K. A. LINGNER IN DRESDEN.

Verfahren zur Gewinnung von Dimethyldimethylenäther.

Vom 6. Februar 1906.

Ausgelegt den 19. Dezember 1907.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Dimethyldimethylenäther, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Menthol in Gegenwart von Kondensationsmitteln bei Temperaturen bis zu 70° vorteilhaft in der Kälte einwirken läßt und das erhaltene Reaktionsprodukt bis zur Kristallisation abkühlt.
2. Die Ausführungsform des Verfahrens zur Gewinnung von Dimethyldimethylenäther

nach Anspruch 1 unter Verwendung von Halogenwasserstoffsäure als Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erhöhung der Ausbeute das rohe oder gereinigte Reaktionsprodukt mit Metalloxyden oder mit den Metallsalzen schwacher Sauerstoffsäuren behandelt und dann erst bis zur Kristallisation abkühlt.

No. 161939. (S. 14517.) KL. 12 q. K. A. LINGNER IN DRESDEN.

(Eingereicht von Dr. L. Sarason.)

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Holzteer und Formaldehyd.

Vom 29. Januar 1901.

Ausgelegt den 26. März 1903. — Erteilt den 29. Mai 1905.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren, aus Holzteer ein fast geruchloses, die Haut nicht färbendes, weder reizendes noch giftig wirkendes Präparat zu gewinnen, welchem die speziellen Heilwirkungen des Teeres noch in verstärktem Maße innewohnen. Das Verfahren besteht in der Behandlung des Holzteeres mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure und andere. Mischt man nämlich Holzteer mit 40 prozentigem Formaldehyd und läßt auf die Mischung Kondensationsmittel, wie Salzsäure oder schweflige Säure und andere, einwirken, so scheidet sich aus dem Gemisch ein harzartiger, dunkler Körper aus, welcher in Alkohol, Äther, heißem Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Ätzalkalien, Eisessig löslich ist. Dieses Harz wird von der geringen Menge noch vorhandener schwarzbrauner Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit Sodalösung ausgekocht, schließlich in Natronlauge gelöst und durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Letzteres Verfahren wird einige Male wiederholt, bis das Präparat eine hellbraune Farbe angenommen hat und nur noch schwach gelb gefärbt erscheint.

Hinsichtlich der Ausbeute an reinem trockenem Reaktionsprodukt bei der Behandlung von Holzteer mit Formaldehyd und einem

Kondensationsmittel ist zu bemerken, daß je nach den zur Anwendung gebrachten Teersorten die Menge des schließlich erhaltenen reinen Produktes wechselt; der Holzteer kommt in der Form zur Anwendung, wie er zu medizinischen Zwecken allgemein Verwendung findet. Der durch Trockendestillation verschiedener Hölzer gewonnene Holzteer scheidet sich beim Stehen in eine ölige, sirupartige und in eine dickflüssige Schicht, die körnig kristallinische Ausscheidungen zeigt. Für Zwecke der Ausübung vorliegenden Verfahrens ist die obere Schicht vorzuziehen, die einfach durch Abgießen oder auch durch Abziehen in Dekantiergefäßen, eventuell auch durch Abfiltrieren mittelst Nutschfilter mit Hilfe der Luftpumpe zu erhalten ist.

Die Reinigung ist aber nicht wesentlich, da es lediglich darauf ankommt, den Holzteer in der Form zur Anwendung zu bringen, wie er zu medizinischen Zwecken allgemein Verwendung findet. Versuche haben ergeben, daß 100 Teile des so zur Verwendung kommenden Holzteeres verschiedener Herkunft 45 bis 60 Teile reines, trockenes, fast geruchloses Reaktionsprodukt liefern.

Es ist nun bekannt, daß man von einzelnen Bestandteilen des Holzteeres, besonders von den Phenolen und Kresolen, Kondensationsprodukte mit Formaldehyd hergestellt hat.

Die Neuheit der Erfindung besteht aber darin, daß nicht nur diese Teile, welche nur etwa 5 pCt des Holzteeres ausmachen, sondern fast alle seine Bestandteile sich an der Reaktion beteiligen. Es geht dies ohne weiteres aus der oben angegebenen Höhe der erzielten Ausbeute hervor.

Beispiel:

108 g Holzteer, durch Abgießen und Filtrieren von den festen Beimengungen befreit, werden mit 75 g 40 prozentiger Formaldehydlösung gemischt und der Einwirkung eines Kondensationsmittels, wie Salzsäure, schweflige Säure oder Schwefelsäure, ausgesetzt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich alsbald eine harzartige, zähe Masse aus, die sich zu einem festen Klumpen zusammenballt und ein Gewicht von etwa 150 g besitzt. Diese wird von der geringen Menge schwarzbrauner Flüssigkeit getrennt, mit Sodalösung wiederholt ausgekocht,

dann in Natronlauge gelöst und aus der so erhaltenen dunkelschwarzbraun gefärbten klaren Lösung mit verdünnten Säuren wieder ausgefällt. Die ausgeschiedene Masse wird sorgfältig ausgewaschen, gepreßt und getrocknet und bildet ein leichtes, schwammiges Pulver von schwach gelbbrauner Farbe, das in Wasser unlöslich, in hochprozentigem Alkohol dagegen leicht löslich ist. Es besitzt die arzneilichen Wirkungen des Teeres, ohne dessen unangenehme Nebenwirkungen zu zeigen, und soll in ähnlicher Weise wie Teer selbst verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines fast geruchlosen, nicht färbenden, ungiftigen alkalilöslichen und reizlosen Produktes aus Holzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Holzteer Formaldehyd bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

No. 184269. (C. 12205.) KL. 12q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer.

Vom 1. November 1903.

Ausgelegt den 3. November 1904. — Erteilt den 18. März 1907.

Bisher war man der Ansicht, daß sich ein Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Holzteer nur unter Anwendung von Kondensationsmitteln herstellen ließe. Es wurde jedoch gefunden, daß es solcher Kondensationsmittel nicht bedarf, weder bei Anwendung von polymerem Formaldehyd noch bei Anwendung von gewöhnlichem Formaldehyd (wäßrige Formaldehydlösung).

Das Verfahren unter Ausschluß von Kondensationsmitteln gestaltet sich nicht allein sehr einfach und bequem, sondern ergibt auch reinere Produkte. Es werden nicht nur die im Holzteer enthaltenen phenolartigen Bestandteile kondensiert, sondern die ganze Masse des Holzteeres wird fast quantitativ in einen festen Körper verwandelt. Das Reaktionsprodukt unterscheidet sich daher wesentlich von den in der britischen Patentschrift 5650/1899 beschriebenen Einwirkungsprodukten von Formaldehyd auf Kreosot und Guajacol, die zudem lediglich als innerliche Antiseptika Verwendung finden, während das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Holzteer für dermatologische Zwecke bestimmt ist.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es nicht erforderlich, den Holzteer einem vorhergehenden

Reinigungsprozeß zu unterwerfen. Auch ist man hierbei nicht an bestimmte Arten von Holzteer gebunden.

Die bei den nachstehenden Beispielen verwendeten Holzteersorten erhielten durchschnittlich 8 bis 9 pCt Phenole.

Beispiel 1.

Einwirkung von polymerem Formaldehyd.

1 kg Holzteer wird mit 200 g Paraformaldehyd unter Rühren auf etwa 130° erhitzt und die Masse einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Durch kurzes Waschen mit Äther erhält man das Reaktionsprodukt als feine schlammige Masse, die nach dem Trocknen ein graubraunes, feines Pulver darstellt. Durch die Einwirkung des Äthers wird das Produkt möglichst geruchlos gemacht.

Beispiel 2.

Einwirkung von wäßriger Formaldehydlösung.

Man kocht 500 g Holzteer mit 500 g 40 prozentiger Formaldehydlösung längere Zeit,

destilliert die überschüssige Formaldehydlösung ab, dampft die zähe Masse ein und wäscht kurz mit Äther.

Das Kondensationsprodukt stellt ein graubraunes, feines, schwach bzw. angenehm riechendes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, dagegen in Aceton, Chloroform und kaustischen Alkalien löslich ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer,

dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Holzteer unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

E. P. 12282 vom 29. Mai 1903. Das Präparat kommt als Empyroidin in den Handel.

No. 186263. (C. 14236.) KL. 12 q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(FORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer.

Zusatz zum Patente 184269 vom 1. November 1903.

Vom 3. Januar 1906.

Ausgelegt den 1. November 1906. — Erteilt den 6. Mai 1907.

Durch Patent 184269 ist ein Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer geschützt, welches darin besteht, daß man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Holzteer unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

Bei weiterer Durcharbeitung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, daß man das ganze Darstellungsverfahren wesentlich abkürzen und dabei unter völliger Umgehung der Ätherbehandlung ohne alle weiteren Maßnahmen ein Kondensationsprodukt in höherer Ausbeute erhalten kann, wenn man ein inniges Gemenge von Holzteer und polymerem Formaldehyd bzw. Formaldehydlösung unter vermindertem Druck erhitzt.

Beispiel:

6 kg Holzteer werden mit 1,6 kg Paraformaldehyd gemischt und in einem Rührwerk unter einem Druck von 100 bis 200 mm mit überhitztem Wasserdampf erhitzt, der eine Temperatur von etwa 115° besitzt. Es destilliert hierbei bei etwa 70° das im Teer enthaltene Wasser über. Man hält die Temperatur dann

noch 2 bis 3 Stunden möglichst hoch, bis etwa 110°. Nach dem Erkalten erhält man in einer Ausbeute von 90 pCt eine feste bräunliche Masse, die nach dem Pulvern ein für dermatologische Zwecke sofort verwendbares Produkt ergibt. Der angewandte Holzteer besaß einen Gesamtphenolgehalt von 39,8 pCt.

Bei Anwendung von Formaldehydlösung muß etwas länger erhitzt werden.

Das nach vorliegendem Verfahren dargestellte Kondensationsprodukt ist im wesentlichen identisch mit dem im Hauptpatent beschriebenen; es zeigt nur eine etwas größere Löslichkeit in Aceton, Chloroform und Alkalien.

Patent-Anspruch:

Eine Ausführungsform des durch Patent 184269 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer, darin bestehend, daß man ein Gemenge von Holzteer und polymerem bzw. gewöhnlichem Formaldehyd unter vermindertem Druck ohne Anwendung von Kondensationsmitteln erhitzt.

No. 186885. (C. 14827.) KL. 12q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer.

Vom 1. November 1903.

Ausgelegt den 7. März 1907. — Erteilt den 27. Mai 1907.

Läßt man Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen (Annalen 316 [1901], S. 157) auf Holzteer einwirken, so gelangt man zu einem festen, fast geruchlosen Kondensationsprodukt, das sich von dem im Patent 184269 beschriebenen dadurch unterscheidet, daß es in Alkali unlöslich ist. In gleicher Weise unterscheidet sich das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Produkt von dem nach der Patentschrift 161939, Kl. 12q gewonnenen, nach welcher man Formaldehydlösung bei Gegenwart von Salzsäure auf Holzteer einwirken läßt. Der Chlormethylalkohol wirkt also in anderer Weise wie Formaldehyd und Salzsäure ein.

Beispiel:

Gleiche Gewichtsteile Holzteer und roher Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen werden bei gewöhnlicher Temperatur vorsichtig gemischt, wobei sich der Holzteer in Chlormethylalkohol auflöst. Es erfolgt hierbei eine

ziemlich heftige Reaktion, die man zweckmäßig durch Kühlen etwas mäßigt. Zur Vollendung der Reaktion kann man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmen. Dann gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, zerkleinert es nach dem Erkalten und wäscht mit Wasser aus.

Das Kondensationsprodukt, das zu dermatologischen Zwecken Verwendung finden soll, stellt ein braunschwarzes, fast geruchloses Pulver dar, das in Wasser, verdünnten Säuren und kaustischen Alkalien unlöslich ist. Es ist ferner unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther und Benzol, löslicher in absolutem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen auf Holzteer einwirken läßt.

No. 179590. (B. 38355.) KL. 12o. ERNST ROBERT LOUIS BLUMER
IN ZWICKAU I. S.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd.

Vom 25. Oktober 1904.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 5. November 1906.

Stärke und Cellulose sind nahe miteinander verwandt; sie unterscheiden sich in chemischer Hinsicht hauptsächlich durch die Verschiedenheit ihrer Molekulargrößen. Obwohl sie in ihren Eigenschaften im allgemeinen voneinander verschieden sind, ist, wie in folgendem gezeigt werden soll, das leichte Zustandekommen ihrer Verbindung mit Formaldehyd für beide charakteristisch.

Während Verbindungen des Formaldehyds mit Stärke bereits bekannt sind, fehlen solche mit Cellulose bisher vollständig. Die nach vorliegender Erfindung herstellbaren Formaldehydverbindungen der Stärke unterscheiden sich sowohl in ihrer Herstellungsweise als auch bezüglich ihrer Eigenschaften wesentlich von den bereits bekannten und müssen als vollkommen neue Verbindungen angesehen werden.

Es hat sich gezeigt, daß Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd direkt in fester Form erhalten werden, wenn Formaldehyd auf Stärke und Cellulose bei Gegenwart von Alkalien wirkt, welche so verdünnt sind, daß sie selbst ohne Einfluß sind.

Aus gewöhnlicher Kartoffelstärke wird auf diese Weise eine Formalinstärke gewonnen, die sowohl in ihrem Aussehen als auch in ihren Eigenschaften von der Stärke selbst ohne weiteres nicht zu unterscheiden ist. Sie ist in kaltem Wasser völlig unlöslich, quillt beim Erwärmen mit Wasser auf und gibt Stärkekleister. Bei längerem Erhitzen für sich und mit Wasser spaltet sie wenig Formaldehyd ab, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien dagegen allen Formaldehyd.

Besonders geeignet zur Bildung von For-

malinstärke nach vorliegendem Verfahren ist die sogenannte lösliche Stärke. Ihre Formaldehydverbindung ist, wie diese Stärke selbst, ohne Kleisterbildung in Wasser von 50° bis 60° C löslich, spaltet jedoch bei stärkerem Erhitzen bezw. bei Siedetemperatur reichlich Formaldehyd ab und wird durch Erhitzen mit verdünnten Säuren und Alkalien sehr schnell unter reichlicher Abspaltung von Formaldehyd vollständig zersetzt.

In Natronlauge von 1 bis 2° Bé. löst sie sich in kaltem Zustand an einer klaren Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur bereits findet eine fortgesetzte Abspaltung des Formaldehyds in geringen Mengen statt, woraus die stark antiseptische Wirkung dieser Formalinstärke zu erklären ist. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigen die Körner der Formalinstärke auf ihren Oberflächen starke Zerklüftungen, doch ist die Struktur des Kornes der angewendeten Stärke noch vorhanden.

Aus Vorstehendem geht deutlich hervor, daß die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Formalinstärken von den bekannten Formalinstärken und Formalindextrinen wesentlich verschieden und als neue Derivate der Stärke zu betrachten sind, die einen Gehalt von 4 bis 5 pCt Formaldehyd (100 Prozentig) besitzen, also mehr Formaldehyd gebunden enthalten als die bekannten Formalinstärken. Da ferner das Verfahren zur Herstellung dieser neuen Formalinstärken äußerst einfach und billig ist, so wird dadurch, neben der Neuheit der Substanzen selbst, der wesentliche technische Fortschritt erzielt, daß Formalinstärken von für die Praxis so vorzüglichen Eigenschaften billig hergestellt werden können.

Die Formalinstärken sind als Desinfektionsmittel sowie in der Pharmazie und in der Textilbranche verwendbar.

Der Herstellung der beschriebenen Formalinstärken entspricht die Gewinnung der Formalin-cellulose. Auch auf reine Cellulose sowie auf cellulosehaltige Fasern wirkt Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von verdünnten wäßrigen Alkalien ein. Auch die Formalin-cellulose ist daran erkennbar, daß sie durch Erhitzen für sich oder mit verdünnten Säuren oder Alkalien den gebundenen Formaldehyd wieder abgibt. Die Formalin-cellulose ist für die Textilindustrie verwendbar.

Die gewerbliche Ausführung des Verfahrens ist sehr einfach. Zur Herstellung der betreffenden Formalinstärken verfährt man wie folgt:

Beispiel 1.

100 kg gewöhnliche Kartoffelstärke werden in 100 bis 150 kg Natronlauge von 2° Bé.

unter beständigem Umrühren eingetragen und zu der so gebildeten Stärkemilch so viel Formaldehyd, gleichgültig welchen Gehaltes, beispielsweise eine 25prozentige Lösung, zugegeben, daß die Flüssigkeit deutlich nach Formaldehyd riecht.

Die Stärke wird durch fortwährendes Rühren am Absetzen verhindert. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit am besten mit einer flüchtigen organischen Säure, wie Ameisensäure oder Essigsäure, neutralisiert, die Stärke in einer Filterpresse filtriert, mit Wasser in der letzteren vollständig ausgewaschen und die Formalinstärke bei 50 bis 60° C getrocknet.

Die erhaltene Formalinstärke hat vollkommen das Aussehen der Stärke, ist geruchlos, farblos und gibt mit heißem Wasser Stärkekleister, wobei sie geringe Mengen Formaldehyd abspaltet. Durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien wird sie zersetzt.

Beispiel 2.

100 kg lösliche Stärke, beispielsweise nach Patentschrift 137330 hergestellt, werden in etwa 150 kg Natronlauge von 1° Bé. (Natronlauge von 2° Bé. löst lösliche Stärke bereits auf) verrührt und, wie bei Beispiel 1, Formaldehyd zugegeben. Man verfährt weiter wie nach Beispiel 1, neutralisiert, wäscht aus und trocknet bei möglichst niedriger Temperatur.

Je nachdem die angewendete lösliche Stärke mehr oder weniger aufgeschlossen war, erhält man auch leichter oder weniger leicht lösliche Formalinstärke. Hochaufgeschlossene lösliche Stärke ergibt eine Formalinstärke, die schon in Wasser von 50° C völlig löslich ist und in trockenem Zustande bereits bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Mengen Formaldehyd abspaltet.

Beispiel 3.

Gleichgute Resultate wie bei Kartoffelstärke erhält man auch bei Anwendung von Reisstärke unter sonst gleichen Verhältnissen. Die Formalinreisstärke stellt ein zartes weißes Pulver dar, welches wenig nach Formaldehyd riecht und sich ohne Kleisterbildung im heißen Wasser löst.

Formaldehydverbindungen der Cellulose lassen sich wie folgt herstellen:

Beispiel 1.

Natronlauge von 5° Bé. wird mit Formaldehyd versetzt und in diese Lösung reine Cellulose eingetragen. Nach einigen Stunden nimmt man die letztere aus dem Bade heraus und entfernt durch Auswaschen mit Wasser die Natronlauge und den überschüssigen Form-

aldehyd. Zuletzt säuert man die Cellulose mit Essigsäure schwach an, wäscht wiederholt mit Wasser und trocknet schließlich bei 50° C.

Beispiel 2.

In mit Formaldehyd versetzte Natronlauge von 5° Bé. trägt man Watte ein, die man nach einigen Stunden wieder aus diesem Bade entfernt, gut mit Wasser reinigt, zuletzt mit Essigsäure schwach ansäuert und bei mittlerer Temperatur von 50° C trocknet.

Beispiel 3.

In mit Formaldehyd versetzte Natronlauge von 5° Bé. trägt man Baumwollgarn ein und behandelt weiter wie nach Beispiel 2.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Stärke und der Cellulose mit Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks unmittelbarer Gewinnung von Formaldehydverbindungen der Stärke und Cellulose in fester Form auf Stärke, Cellulose, stärkehaltige und cellulosehaltige Körper Formaldehyd bei Gegenwart derart verdünnter wäßriger Alkalien, daß diese eine lösende Wirkung nicht ausüben, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt und nach beendigter Einwirkung die Alkalien und den überschüssigen Formaldehyd, gegebenenfalls nach erfolgter Neutralisierung, durch Waschen mit Wasser entfernt.

Vergl. D. R. P. 92252 B. IV, S. 1125, B. V, S. 719.

No. 189036. (R. 22560.) Kl. 12 o. DR. PAUL ROSENBERG IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker.

Vom 23. Januar 1906.

Ausgelegt den 29. April 1907. — Erteilt den 15. Juli 1907.

Für die Verwendung von Formaldehydpräparaten in der inneren Therapie sind zwei Bedingungen zu erfüllen: leichte Abspaltung des Formaldehyds aus der Verbindung als das wirksame Agens und Vermeidung seiner therapeutisch nachteiligen äußeren Eigenschaften.

Es ist bekannt, daß eine Reihe von Verbindungen von Formaldehyd mit Eiweiß, Kohlenhydraten, Stärke u. dgl. existieren; alle diese Produkte erfüllen aber die angegebenen Vorbedingungen nicht, insbesondere lassen sie eine nachweisbare Abspaltung von Formaldehyd im Organismus vermissen. Daher finden sie auch nirgend in der inneren Therapie Verwendung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, durch welches eine Verbindung von Formaldehyd mit Milchzucker erhalten wird, welche ein haltbares, festes, exakt dosierbares Präparat darstellt, das bei innerlicher Aufnahme eine leichte und reichliche Abspaltung von Formaldehyd im Organismus ergibt. Der Nachweis freien Formaldehyds ist im Blute*) wie im Harn**) nach Darreichung dieses Stoffes in einwandfreier Weise erbracht worden. Das neue Produkt enthält, nach nachstehendem Verfahren dargestellt, allen Formaldehyd gebunden, so daß der stechende Geruch des freien Formaldehyds völlig geschwunden ist. Das Verhalten

gegenüber Wasser und verdünnten Salzlösungen im Reagenzglase entspricht dabei der beobachteten leichten und gleichmäßigen Abspaltung des Formaldehyds im Organismus. Die Analysen und Darstellungsversuche ergeben, daß in der Substanz 1 Molekül Milchzucker mit 5 Molekülen Formaldehyd gebunden ist.

Hierdurch ist zum ersten Male die Möglichkeit gegeben, Formaldehyd durch geeignete Beimischungen verdünnt in Präparatform bei einer Reihe von Krankheiten innerlich zu verwenden.

Die Darstellung geschieht, indem 1½ Teil einer 40 prozentigen wäßrigen Formaldehydlösung mit einem Teile reinen Milchzuckers im Vakuum bei 60 bis 70° bis auf 32 bis 33° Bé. eindampft und unter normalem Druck ebenfalls bei einer Temperatur von 60 bis 70° bis zum konstanten Gewicht zur Trockne bringt. Die Analysen ergeben, daß man auf diese Weise stets eine Verbindung von 5 Molekülen Formaldehyd mit 1 Molekül Milchzucker erhält. Das gleiche Produkt gewinnt man, wenn man eine größere Menge Formaldehyd als die angegebene im Verhältnis zu Milchzucker anwendet. Wählt man dagegen die Versuchsanordnung derartig, daß im Verhältnis zum Milchzucker weniger Formaldehyd als angegeben verwandt wird — wie dies auch schon bekannt ist (britische Patentschrift 6653 v. J. 1897, S. 2 oben) — so erhält man inkonstant zusammengesetzte Produkte von niedrigerem Formaldehydgehalt. Dasselbe ist der Fall,

*) Rosenberg, Therapie der Gegenwart, 1905, Nr. 8.

**) Rosenberg, Therapie der Gegenwart, 1905, Nr. 8.

wenn bei sonst richtigem Verhältnis von Milchzucker und Formaldehyd in offener Schale gearbeitet wird. Statt der wäßrigen Lösung des Formaldehyds läßt sich auch sein Polymerisationsprodukt, das Trioxymethylen, verwenden.

Das neue Präparat zeigt im trockenen Zustande keinen Formaldehydgeruch. Im Gegensatz zu Milchzucker ist es in Alkohol löslich; durch Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 60 bis 70° wird es zersetzt, und zwar derart, daß sich Formaldehyd abspaltet und der freigewordene Milchzucker sich quantitativ in weißen kristallinen Massen aus der alkoholischen Lösung abscheidet. Hieraus wie aus der Übereinstimmung der analytischen Werte geht hervor, daß tatsächlich eine einheftliche, bisher nicht beschriebene, leicht spaltbare Verbindung vorliegt.

Diese Verbindung ist wie in Alkohol auch in Aceton und in Wasser leicht löslich.

Beispiel:

15 kg 40prozentiger wäßriger Formaldehydlösung werden mit 10 kg reinem Milchzucker gut vermischt und im Vakuum, am besten bei 65°, erhitzt, wobei Lösung eintritt. Es wird so lange im Vakuum destilliert, bis die Konzentration 32 bis 33° Bé. beträgt. Die hinterbleibende sirupöse Flüssigkeit, die neben Wasser noch einen gewissen Formaldehydüberschuß hat, wird darauf bei 60 bis 70° bei gewöhnlichem

Druck durch eine geeignete Trockenvorrichtung völlig zur Trockne gebracht, indem man durch die Trockenvorrichtung dauernd einen Strom von scharf vorgetrockneter Luft leitet.

Die Analyse ergibt für

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + 5CH_2O$
 berechnet: C = 40,00 pCt,
 H = 6,67 "
 Formaldehyd = 29,41 ".

Gefunden: C = 40,15, 39,69, 40,56 pCt,
 im Durchschnitt 40,13 pCt,
 H = 6,94, 6,96, 7,02 pCt,
 im Durchschnitt 6,97 pCt,
 Formaldehyd = 30,44, 30,20, 30,07 pCt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker, dadurch gekennzeichnet, daß man Milchzucker mit Formaldehyd in Gegenwart von Wasser im Verhältnis von 1 Molekul zu mindestens 5 Molekulen vermischt, die konzentrierte, wäßrige Lösung bei Temperaturen von 60 bis 70° im Vakuum eindampft und den Rückstand bei gleicher Temperatur trocknet.

E. P. 2682 vom 3. Februar 1906. Vergl. B. V, S. 721.

PATENTANMELDUNG G. 22587. KL. 12 o. DR. R. GRÜTER IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäure.

Vom 17. Februar 1906.

Ausgelegt den 12. September 1907.

Patent-Ansprüche:

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäure, darin bestehend, daß man entweder

1. Zitronensäure mit Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylierungs-

mittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt oder

2. Trioxymethylen auf Acetylzitronensäure einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG G. 24619. KL. 12 o. DR. R. GRÜTER IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure durch Methylenierung von Hippursäure.

Vom 28. Februar 1906.

Ausgelegt den 28. November 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure durch Methylenierung von Hippursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man als Methylenierungsmittel Methylensulfat, Methylen-diacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen,

aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder trockenen einfachen oder polymeren Formaldehyd in Gegenwart von Chloriden oder Anhydriden des Schwefels und Phosphors verwendet.

No. 163238. (C. 12274.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.**Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure.***Zusatz zum Patente 148669 vom 18. Dezember 1901.*

Vom 1. Dezember 1903.

Ausgelegt den 27. April 1905. — Erteilt den 24. Juli 1905.

Gemäß Patent 148669 wird Methylenhippursäure durch Einwirkung von gewöhnlichem oder polymerem Formaldehyd auf Hippursäure hergestellt. Wie gefunden wurde, kann man zu der neuen Verbindung auch in der Weise gelangen, daß man Chlormethylalkohol bezw. dessen höhere, aus Oxymethylenchloriden bestehende Fraktionen (Annalen 316, S. 157) auf hippursäure Salze einwirken läßt.

Diese Abänderung bietet dem Verfahren des Hauptpatentes gegenüber insofern einen Vorzug, als keine Verharzung des Ausgangsmaterials eintritt, wie sie bis zu einem gewissen Grade bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Formaldehyd auf Hippursäure zu beobachten ist.

Man verfährt beispielsweise wie folgt: Man erhitzt 1200 g trockenes, hippursäures Natron mit 1500 g Chlormethylalkohol oder

dessen höheren Fraktionen eine Stunde lang zunächst auf 100°, dann im Ölbad bei einer äußeren Temperatur des Bades von 140°. Aus der zähflüssigen Masse entfernt man den unverbrauchten Chlormethylalkohol durch Abddestillieren im Vakuum. Der Rückstand wird mit Äther behandelt und dann abgesaugt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Methylenhippursäure aus, die hierauf weiter gereinigt wird.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 148669 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Methylenhippursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol bezw. dessen höhere Fraktionen auf hippursäure Salze einwirken läßt.

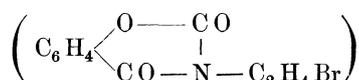
No. 164510. (F. 18856.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.**Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins.**

Vom 14. Mai 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Es wurde gefunden, daß man durch die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Halogenalkylimide aromatischer Säuren, d. h. Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die

Gruppe $-C_nH_{2n} \cdot X$ (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, wie z. B. Bromäthylphthalimid, Bromäthylcarbonylsalicylimid



usw. zu neuen Ammoniumverbindungen gelangt.

Diese Körper sind wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Ammoniumverbindungen aus Halogenalkylen oder Halogenfettsäureestern mit Hexamethylentetramin. Infolge dieser relativ schweren Löslichkeit sind sie befähigt, bei interner Darreichung den Magen unzersetzt zu passieren und ihre desinfizierende Wirkung erst im Darm zu entfalten.

Beispiel 1.

25,4 Teile Bromäthylphthalimid und 14 Teile Hexamethylentetramin werden mit 120 Teilen Benzol einige Tage unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt abgesaugt, zwecks Entfernung von unverändertem Hexamethylentetramin mit Chloroform ausgewaschen und getrocknet. Es wird dann zur weiteren Reinigung nochmals mit Wasser angeschlämmt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das so erhaltene Phthalimidoäthylhexamethylentetrammoniumbromid bildet ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches bei 180 bis 182° unter Zersetzung schmilzt.

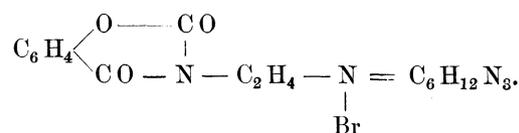
Beispiel 2.

30 Teile Jodäthylphthalimid (Schmelzpunkt 84°), welches durch Kochen des Chloräthylphthalimids (Schmelzpunkt 79°) mit Jodkalium in alkoholischer Lösung erhalten werden kann, und 14 Teile Hexamethylentetramin werden mit 120 Teilen Benzol einige Tage unter Köhlen am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird das so erhaltene Produkt abgesaugt, durch Waschen mit Chloroform von unverändertem Hexamethylentetramin befreit und getrocknet. Das dem nach Beispiel 1 erhaltenen Phthalimidoäthylhexamethylentetrammoniumbromid entsprechende Jodid bildet

ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver, das bei 161° unter Zersetzung schmilzt.

Beispiel 3.

27 Teile Bromäthylcarbonylsalicylimid (erhältlich durch die Einwirkung von Äthylbromid auf das Kaliumsalz des Carbonylsalicylimids) werden mit 14 Teilen Hexamethylentetramin und 200 Teilen Chloroform vermischt, einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der so erhaltene Körper wird darauf durch Absaugen isoliert und durch Waschen mit Chloroform gereinigt. Er bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches weißes Pulver, das bei 175 bis 176° unter Zersetzung schmilzt. Das den in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Körpern analog zusammengesetzte Produkt hat folgende Formel:



Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer als der oben erwähnten Halogenalkylsäureimide.

Die neuen Verbindungen können auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels erhalten werden, z. B. indem man die oben erwähnten Halogenalkylsäureimide mit Hexamethylentetramin im Vakuum erhitzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins, darin bestehend, daß man Halogenalkylimide aromatischer Säuren, also Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die Gruppe — C_nH_{2n} · X (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, auf Hexamethylentetramin einwirken läßt.

Vergl. D. R. P. 139394 B. VII, S. 620.

No. 188815. (A. 12425.) Kl. 12 p.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins.

Vom 30. September 1905.

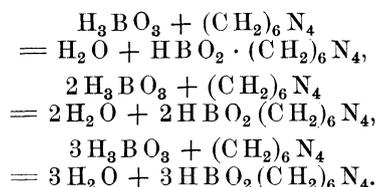
Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 15. Juli 1907.

Die Borsäuresalze organischer Basen sind bisher nur wenig untersucht worden; so sind von Methylamin, Dimethylamin oder Trimethylamin noch keine Borate bekannt, und vom

Anilin ist nur ein Tetraborat von der Zusammensetzung C₆H₇N · B₄O₆ + 2H₂O von Ditte (Jahresberichte 1887, Seite 886) beschrieben worden. Auch das Ammoniak selbst liefert

bekanntlich keine normalen Borate, sondern nur Verbindungen mit sehr geringem Gehalt an Base (das beständigste Ammonborat enthält auf 8 Moleküle Borsäure nur 2 Moleküle Ammoniak, siehe Graham Otto, Anorganische Chemie, Braunschweig 1884, 5. Aufl., III. Abt., S. 497). Eine technische Verwertung aller dieser Borate ist bisher nicht bekannt geworden.

Es ist nun gelungen, Borsäureverbindungen des Hexamethylentetramins herzustellen, welche von erheblicher technischer Bedeutung sind. Mischt man Borsäure und Hexamethylentetramin innig zusammen, so verwandelt sich das Gemenge in eine krümelige, feuchte Masse, und — wie festgestellt wurde — erfolgt hierbei unter Wasseraustritt die Bildung borsaurer Salze des Hexamethylentetramins, und zwar tritt für je 1 Molekül Borsäure 1 Molekül Wasser aus. Das gebildete Wasser entweicht zum großen Teil schon beim Liegen an trockener Luft, vollständig beim Erhitzen der Salze auf etwa 60°, und man kann so die trockenen Borate des Hexamethylentetramins auf einfachste Weise gewinnen. Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Ob die hier gegebenen Konstitutionsformeln, nach welchen die erhaltenen Borate als Salze der m-Borsäure erscheinen, zutreffend sind, kann zunächst dahingestellt bleiben, da diese Frage für den technischen Zweck ohne Bedeutung ist. Jedenfalls stimmt der Wasserverlust sowie die für Borsäure- und Stickstoffgehalt der nach obigen Gleichungen erhaltenen drei Salze sehr gut mit den für obige Formeln berechneten überein.

Außer durch Verreiben der Komponenten und Entfernen des ausgeschiedenen Wassers können Borsäureverbindungen des Hexamethylentetramins auch durch Vereinigen geeigneter Lösungen der Komponenten erhalten werden.

Löst man z. B. Borsäure in heißem Alkohol und fügt etwas mehr als die äquivalente Menge Hexamethylentetramin hinzu, so geht letzteres, welches für sich allein in Alkohol nur sehr schwer löslich ist, fast vollkommen in Lösung, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Hexamethylentetraminborat in farblosen Kristallen aus.

Man kann fernerhin durch langsames Verdunsten einer wäßrigen Lösung von Hexamethylentetramin und Borsäure Kristalle von der Zusammensetzung eines Hexamethylentetraminborates erhalten.

Beispiel 1.

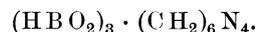
62 Gewichtsteile Borsäure und 140 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden innig miteinander verrieben, worauf die bröcklig gewordene Masse im Trockenschrank bei etwa 60 bis 70° getrocknet wird. Das entstandene Produkt, welches fast genau 1 Molekül Wasser auf 1 Molekül der angewendeten Borsäure verloren hat, zeigt den Borsäuregehalt von etwa 33 pCt (auf H_3BO_3 berechnet) und einen N-Gehalt von etwa 30 pCt, entspricht also dem Hexamethylentetraminmonoborat $\text{HBO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (berechnet 33,7 pCt H_3BO_3 , 30,4 pCt N). Die Borsäurebestimmung erfolgt in diesem und den nachstehend beschriebenen Boraten am einfachsten durch Titration der in 50 prozentigem Glycerin gelösten Borate mit Normal-lauge; die Stickstoffbestimmung geschieht nach Kjeldahl.

Beispiel 2.

124 Gewichtsteile Borsäure und 140 Gewichtsteile Hexamethylentetramin werden wie in Beispiel 1 beschrieben verrieben und getrocknet. Das Produkt wird dann fast genau 2 Molekül Wasser auf die angewendeten 2 Molekül Borsäure verloren haben und enthält etwa 61 pCt Hexamethylentetramin und etwa 54 pCt Borsäure. Die Verbindung entspricht der Formel: $(\text{HBO}_2)_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Beispiel 3.

Werden 186 Gewichtsteile Borsäure und 140 Gewichtsteile Hexamethylentetramin in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise verarbeitet, so verliert das Produkt auf die angewendeten 3 Moleküle Borsäure 3 Moleküle Wasser und zeigt einen Gehalt von etwa 51 pCt Hexamethylentetramin und etwa 68 pCt Borsäure (auf H_3BO_3 berechnet). Die Substanz entspricht demnach der Formel:



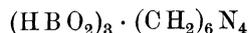
Beispiel 4.

Werden 13 Gewichtsteile Borsäure in 100 Volumteilen Alkohol von 96 pCt in der Wärme gelöst und dazu 28 Gewichtsteile Hexamethylentetramin zugefügt, so geht letzteres in Lösung. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet sich ein Salz in farblosen Kristallen ab, welches nach dem Trocknen die Zusammensetzung eines Hexamethylentetraminbiborates $(\text{HBO}_2)_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ besitzt.

Beispiel 5.

Löst man 62 Gewichtsteile Borsäure und 140 Gewichtsteile Hexamethylentetramin in

300 Gewichtsteilen Wasser und läßt die Lösung nach dem Filtrieren allmählich eindunsten, so scheiden sich prismatische Kristalle ab, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen dem Hexamethylentetramintriborat



entspricht.

Daß nun die auf dem einen oder dem anderen der beschriebenen Wege erhaltenen Produkte wirklich feste Verbindungen von Borsäure und Hexamethylentetramin sind, wird dadurch bewiesen, daß sich durch Alkohol keine freie Borsäure aus den Salzen herauslösen läßt; infolgedessen geben alle diese Produkte nicht die charakteristische Borsäurereaktion, wenn sie mit Alkohol verrührt werden und der letztere angezündet wird; dagegen tritt bei Zusatz von Schwefelsäure sofort die grüne Borsäureflamme auf. Der Gehalt der Salze an Hexamethylentetramin zeigt sich durch die Entwicklung von Formaldehyd beim Erhitzen mit Säuren sowie von Ammoniak beim Übersättigen der sauren Lösungen mit Alkali.

Die Hexamethylentetraminborate bilden fast neutral bzw. sehr schwach sauer reagierende farblose Kristallpulver, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und in Äther unlöslich sind.

Die vorstehend beschriebenen neuen Hexamethylentetraminborate besitzen antiseptische Eigenschaften, welche sie zur mannigfachen Anwendung in der Medizin und in der Industrie befähigen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylentetramins, darin bestehend, daß man Borsäure auf Hexamethylentetramin mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln einwirken läßt.

Fr. P. 363764 vom 1. März 1906.

PATENTANMELDUNG W. 25983. KL. 12p. ABRAHAM WÜLFING IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer einheitlichen Doppelverbindung aus Hexamethylentetramin und Natriumacetat.

Vom 5. Juli 1906.

Ausgelegt den 7. März 1907.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer einheitlichen Doppelverbindung aus Hexamethylentetramin und Natriumacetat, darin bestehend, daß man 1 Molekul Hexamethylentetramin und 2 Molekule Natriumacetat in Wasser löst und die Lösung eindampft.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 dahin, daß statt Hexamethylentetramin die molekularen Mengen Formaldehyd und Ammoniak bei geringem Überschuß an Ammoniak angewendet werden.

No. 166975. (K. 26143.) KL. 12r. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle.

Vom 31. Mai 1903.

Ausgelegt den 20. Juni 1904. — Erteilt den 20. November 1905.

Von allen Teerarten, welche dermatologische Verwendung finden, ist der Steinkohlenteer der wirksamste. Seiner allgemeineren Anwendung stehen indes besonders seine schwarze Farbe und die zähe Konsistenz im Wege. Man hat daher versucht, die wirksamen Bestandteile des Steinkohlenteeres, welche man bisher lediglich in den verschiedenartigen Phenolen erblickte,

in reiner Form darzustellen und an Stelle des Teeres zu verwenden. Diese Substanzen vermochten jedoch trotz ihrer Reinheit den rohen Teer nicht zu verdrängen, da ihre Wirkung von der des Teeres verschieden ist.

Es wurde nun gefunden, daß die dermatologisch wirksamen Bestandteile des Teeres weniger in den Phenolen, als vielmehr in den

hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu erblicken sind, welche bisher bei der Teerdestillation als Abfallprodukte betrachtet und in reiner Form noch nicht dargestellt worden sind.

Nach Lunge-Koehler (Industrie des Steinkohlenteeres, 4. Aufl., S. 487) kommen zwar den indifferenten Bestandteilen des Teeres gewisse desinfizierende Eigenschaften zu, diese erstrecken sich aber lediglich auf die niedriger siedenden Benzol- und Naphthalin-Homologen; den hochsiedenden Bestandteilen hingegen fehlt diese Eigenschaft vollständig, was wohl der Grund ist, daß sie bisher keine Anwendung gefunden haben.

Die hier in Frage kommenden neutralen Bestandteile des Steinkohlenteeres sind in den Ölen enthalten, welche um 300° und höher sieden. Die höchstsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteeres, welche man bisher einer Reinigung unterzogen hat, weisen einen Siedepunkt von 260 bis 290° auf (a. a. O. S. 455). Während nun die niedriger siedenden Öle in gleicher Weise gereinigt werden können, wie dies beim Naphthalin in der Technik ausgeführt wird, stellen sich bei den hochsiedenden Bestandteilen größere Schwierigkeiten ein, welche besonders in der großen Empfindlichkeit dieser Bestandteile gegen unedle Metalle begründet sind. Auch das bekannte Kriterium für die Reinheit der aromatischen Kohlenwasserstoffe — die Schwefelsäureprobe (Farblosbleiben beim Schütteln gleicher Volumina Kohlenwasserstoff und konzentrierter Schwefelsäure) — ist auf die hier in Frage kommenden Substanzen nicht anwendbar, da sie auch in reinem Zustande von Schwefelsäure sofort unter Schwarzfärbung angegriffen werden.

Es war daher nicht ohne weiteres vorherzusehen, ob diese Öle in ähnlicher Weise gereinigt werden könnten wie etwa das Naphthalin.

Das neue Verfahren besteht nun darin, daß die genannten hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteeres nach Entfernung der sauren und basischen Bestandteile durch gründliche Alkali- und Säurewäsche einer wiederholten Behandlung mit 2 bis 3 pCt einer starken Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur, und zwar eventuell unter Zugabe einer geringen Menge eines Oxydationsmittels, und hierauf einer gründlichen Alkaliwäsche unterworfen und zum Schluß in nichtmetallischen oder Gefäßen aus Edelmetall, am besten unter Vakuum, destilliert werden.

Würde man diese Destillation in gleicher Weise wie bei dem Naphthalin ausführen, so erhielte man zwar hellgelbe Destillate, die jedoch in kurzer Zeit wieder bis braun und schwarz nachdunkeln. Der Grund hierfür liegt, wie sich herausstellte, in der überraschenden Empfindlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe gegen unedle Metalle, wie Kupfer, Zinn, Eisen und

selbst Hartblei und Phosphorbronze, aus denen die Destillierapparate für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gefertigt zu sein pflegen.

Das neue Reinigungsverfahren besteht also in einer Kombination des beim Naphthalin üblichen chemischen Verfahrens mit der Destillation aus nichtmetallischen oder Gefäßen aus Edelmetallen.

Beispiel 1.

20 kg Steinkohlenteerschweröl, zwischen 300 und 350° siedend, werden nach Vorreinigung mit Alkali und Säure bei etwa 80° mit einer Lösung von 300 g Chromsäure in der gleichen Menge Wasser verrührt, indem man zugleich 400 ccm 80 prozentige Schwefelsäure langsam einfließen läßt. Nach halbstündigem Rühren trennt man die Ölschicht ab und bearbeitet sie nochmals mit der gleichen Menge 80 prozentiger Schwefelsäure, wiederum bei etwa 80°. Nach Entfernung der Schwefelsäure wäscht man das Öl noch drei- bis viermal mit je 3 l 10 prozentiger Natronlauge und destilliert zum Schluß unter Vakuum in einem Apparat aus Porzellan.

Dieser Prozeß wird zwei- bis dreimal wiederholt, bis das erhaltene Produkt luft- und lichtbeständig geworden ist.

Beispiel 2.

Eine Partie hochsiedendes Steinkohlenteerschweröl wird wie in Beispiel 1 vorgereinigt, dann mit 3 pCt konzentrierter Schwefelsäure und etwa 1 pCt gepulvertem Braunstein versetzt und nach Durchmischung über der Säureschicht im Vakuum abdestilliert. Das Destillat wird nun einer mehrfach wiederholten Alkaliwäsche unterzogen und alsdann nochmals im Vakuum in einem Destillationsapparat mit Silberkühler und Tonvorlage destilliert.

Die in oben beschriebener Weise gereinigten Öle sind von hellgelber Farbe und dunkeln nicht nach. Sie sind in therapeutischer Beziehung dem Teer und seinen nicht gereinigten Fraktionen vom gleichen Siedepunkt nicht nur wegen ihrer Farblosigkeit vorzuziehen, da die schwarze Farbe des ungereinigten Teeres den behandelnden Arzt verhindert, eine beginnende Entzündung sofort zu erkennen, sondern ihre Wirkung ist eine wesentlich kräftigere und dabei reizlosere, so daß die Darstellung des Präparates als ein wichtiger technischer Fortschritt zu bezeichnen ist (s. auch die Abhandlung über diesen Gegenstand von Dr. Sack und Dr. Vieth, Münchener Medizin. Wochenschrift 1903, Nr. 18).

Die physikalischen Daten, wie spezifisches Gewicht und Siedepunkt, sind bei den hier in Frage kommenden Destillaten naturgemäß

nicht so charakteristisch wie bei einheitlichen chemischen Verbindungen. Der Siedepunkt der als Ausgangsmaterialien dienenden Öle erfährt durch das Reinigungsverfahren keine nennenswerte Änderung; er liegt etwa bei 300 bis 360° oder im Vakuum von 65 mm Druck bei 220 bis 270°; für das spezifische Gewicht wurden bei mehreren Bestimmungen Zahlen gefunden, welche bei 1,042 bis 1,06 lagen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsieden-

der Steinkohlenteeröle, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Alkali und Säure vorgereinigtes Steinkohlenschweröl vom Siedepunkt 300° und darüber einer ein- oder mehrmaligen Behandlung mit einigen Prozenten starker Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur mit oder ohne Zugabe eines Oxydationsmittels und alsdann einer gründlichen Alkaliwäsche unterwirft und zum Schluß in Apparaten, bei denen eine Berührung des Präparates mit unedlen Metallen vermieden wird, am besten unter Vakuum, destilliert.

No. 181288. (F. 20680.) Kl. 12q.

DR. ALBERT FRIEDLAENDER IN BERLIN-HALENSEE.

Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe bzw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.

Vom 21. September 1905.

Ausgelegt den 15. Oktober 1906. — Erteilt den 7. Januar 1907.

Der Zweck des vorliegenden Verfahrens ist, wäßrige Lösungen von Hydroxylverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie von aromatischen Sulfosäuren herzustellen bzw. die genannten Verbindungen in eine Form zu bringen, welche es gestattet, sie in jedem Verhältnis in Wasser zu lösen. Es hat sich gezeigt, daß die Löslichkeit der Hydroxylverbindungen in Wasser wesentlich erhöht wird, wenn man die Lösung in Gegenwart von aromatischen Sulfosäuren, namentlich Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe, vornimmt. Man kann den zu lösenden Phenolen Sulfosäuren zusetzen, oder die Sulfosäuren dem Wasser, welches zur Lösung benutzt werden soll, zugeben. An Stelle der freien Sulfosäuren kann man auch deren wasserlösliche Salze, namentlich die Alkalisalze, verwenden.

Es sind bisher schon vereinzelte Fälle bekannt geworden, wonach bestimmte Hydroxylverbindungen und ähnliche Körper in wasserlösliche Form gebracht werden können. Dies betrifft vor allem das Kresol, Xylenol usw. Diese Körper werden nach dem Verfahren der Patentschrift 57842, Kl. 12 zwecks Herstellung von Desinfektionsmitteln durch Mischen mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Benzolcarbonsäuren und Benzolsulfosäuren usw. wasserlöslich gemacht.

Ferner ist im Patent 128880, Kl. 30 i das Löslichmachen von Kresol mit Hilfe von Salzen der Phenanthrensulfosäuren beschrieben. In einer gewissen Beziehung hierzu steht auch das

Verfahren der Patentschrift 148943, Kl. 12 o, welches Sulfosäuren und ihre Salze dazu benutzt, ein Keton, und zwar das o-Nitrophenylmilchsäureketon wasserlöslich zu machen; nach der Patentschrift 160783, Kl. 12 o wird o-Nitrophenyl- β -milchsäuremethylketon durch Zusatz der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren in Lösung gebracht.

Schließlich trennt man nach dem Verfahren der Patentschrift 100418, Kl. 12 Phenole voneinander, indem man unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit Doppelverbindungen mit anorganischen oder organischen Körpern, z. B. mit benzolsulfosaurem Natrium, herstellt; diese Verbindungen werden aber durch Wasser zerlegt.

Es wurde nun gefunden, daß die in den angeführten Patentschriften für Kresol und einzelne ganz bestimmte Körper beschriebene Eigenschaft, in Gegenwart von Sulfoverbindungen usw. ihre Löslichkeit in Wasser zu vermehren, nicht nur eine ganz allgemeine ist, sondern daß auch umgekehrt die Wasserlöslichkeit der Sulfoverbindungen durch Zusatz von Phenolen gesteigert wird. So ist es möglich, das Phenol selbst (Karbolsäure), das ja in bezug auf sein Verhalten gegen Wasser eine besondere Stellung einnimmt, durch Zusatz verhältnismäßig geringer Mengen von Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar zu machen. Ferner ist es auch möglich, Substitutionsprodukte des Phenols, z. B. Nitro-, Amino- oder Halogenphenole, sowie zwei- und

mehrwertige Phenole durch Sulfosäuren oder deren Salze in Lösung zu bringen, ebenso die hydroxylhaltigen Abkömmlinge der Naphthalin-, Anthracenreihe oder anderer mehrkerniger Kohlenwasserstoffe. Besonders ist zu bemerken, daß nach dem vorliegenden Verfahren nicht nur die Salze der Sulfosäuren, sondern auch die freien Sulfosäuren selbst zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit benutzt werden können.

Ob man die freien Sulfosäuren oder deren Salze verwenden muß, richtet sich nach dem einzelnen Falle. Die Salze werden besonders dann verwendet, wenn es darauf ankommt, ganz indifferente Lösungen zu erhalten.

Es kann noch nicht sicher erklärt werden, worauf die Erhöhung der Wasserlöslichkeit der Phenole beruht. Wahrscheinlich bilden sich lösliche Doppelverbindungen, wenigstens werden aus manchen Lösungen gut kristallisierende Körper abgeschieden.

Die Phenolsulfosäuren und deren Salze sind auffallenderweise für die Herstellung der Lösungen ungeeignet oder jedenfalls wesentlich schlechter geeignet als die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Lösungen können als Desinfektionsmittel für andere pharmazeutische oder kosmetische Zwecke benutzt werden. Man kann das Verfahren auch für Trennungen verschiedener Phenole voneinander und von unlöslichen Körpern verwenden. Die erhaltenen Lösungen können auch dazu benutzt werden, um die gelösten Körper in Reaktion zu bringen. Man kann beispielsweise die erhaltenen Lösungen chemisch weiter behandeln. Ferner kann man die Lösungen, sobald sie Körper mit Farbstoffcharakter enthalten, für Färbereizwecke oder dergl. verwenden.

Beispiel 1.

10 kg Phenol werden mit 3,5 kg pulverisiertem benzolsulfosaurem Natron in der Wärme gemischt und unter Abkühlung gerührt. Man erhält so ein Pulver, welches sich in jedem Verhältnis in Wasser löst.

Beispiel 2.

1 kg Phenol wird mit wenig Wasser verflüssigt und 200 g p-toluolsulfosaures Natrium darin gelöst. Die Flüssigkeit läßt sich in jedem Verhältnis mit Wasser verdünnen, so daß man beliebig starke wäßrige Phenollösungen herstellen kann.

Beispiel 3.

Zur Gewinnung der Phenole aus den betreffenden Teerölfractionen wird das Teeröl bei

gewöhnlicher Temperatur mit einer je nach dem Gehalte an Phenolen empirisch festgestellten, zur Lösung der Phenole gerade ausreichenden Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung eines sulfosauren Salzes (z. B. benzolsulfosauren Natriums oder Kaliums oder toluolsulfosauren Natriums usw.) ausgeschüttelt. Die Phenole lösen sich und werden nach dem Absitzen von den neutralen Ölen getrennt. Die Lösung wird dann mit der etwa 10fachen Menge Wassers verdünnt, wodurch sich die Kresole vollständig ausscheiden und abgetrennt werden können. Die Karbolsäure bleibt in der wäßrigen Lösung und kann dieser durch Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, oder durch Destillation entzogen werden. Das zurückbleibende sulfosaure Salz wird wieder von neuem zur Extraktion verwendet.

Auf ähnliche Weise lassen sich aus Holzteer, z. B. Birkenteeröl oder Buchenholzteer, die therapeutisch wirksamen Bestandteile durch konzentrierte, wäßrige Lösungen von Salzen der Sulfosäuren extrahieren und sodann durch Verdünnen, Abdestillieren oder Ausschütteln mit Äther, Benzol u. a. abscheiden.

Beispiel 4.

1 kg Hydrochinon mit 2 kg p-toluolsulfosaurem Natrium löst sich in jedem Verhältnis in Wasser auf.

Beispiel 5.

Eine konzentrierte Lösung von α -naphthalinsulfosaurem Natrium (etwa 30 kg in 150 l Wasser) löst o-Nitrophenol nur spurenweise auf. (Die Lösung ist nur durch die Färbung zu erkennen.) Dagegen lösen 15 kg der wäßrigen α -Naphthalinsulfonatlösung leicht 2 kg p-Nitrophenol auf. Man kann auf diese Weise p- und o-Nitrophenol quantitativ voneinander trennen.

Die indifferenten Lösungen der Nitrophenole eignen sich sehr gut zu Reduktionen.

Ähnlich lassen sich auch die Halogen-derivate der Phenole durch Sulfosäuren oder deren Salze mehr oder weniger leicht in Lösung bringen.

Beispiel 6.

5 kg Wasser werden mit 3 kg m-benzoldisulfosaurem Natrium auf 70 bis 80° erwärmt und unter starkem Rühren 1 kg feingepulvertes Dinitrophenol rasch eingetragen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung gelbroter Kristalle, wahrscheinlich einer Doppelverbindung des Dinitrophenols mit dem m-benzoldisulfosaurem Natrium. Die Kristalle sind in Wasser löslich und verpuffen beim Erhitzen mit sehr großer Heftigkeit. Ein analoges Verhalten zeigt Pikrinsäure mit m-benzoldisulfosaurem Natrium,

ebenso p-Nitrophenol, bei welchem die Ausscheidung der neuen Verbindung, welche ebenfalls explosiv ist, sehr schnell erfolgt. Diese Verbindungen können als Sprengstoffe verwendet werden.

Beispiel 7.

Alizarin und seine Abkömmlinge werden durch viele Sulfosäuren oder sulfosaure Salze ebenfalls in Lösung gebracht. Alizarin z. B. oder Purpurin werden bei gewöhnlicher Temperatur durch die 10 bis 20fache Menge kaltgesättigter Lösungen von naphthalinsulfosaurem Natrium, p-toluolsulfosaurem Natrium, m-benzoldisulfosaurem Natrium usw. in Wasser tief karminrot gelöst. Diese Farbstofflösungen färben auch schon ohne Anwendung von Beizen. Wolle z. B. wird je nach der Dauer der Einwirkung, Konzentration und Temperatur braun, rot oder violett gefärbt, bis zur völligen Erschöpfung des Farbbades. Die Lösungen dürfen keine freie Säure enthalten.

Beispiel 8.

Auch die Gerbstoffe (Hydroxylverbindungen) lösen sich in den Sulfosäuren bzw. deren Salzen, so daß man aus gerbstoffhaltigen Materialien die wirksamen Bestandteile, auch die für sich allein in Wasser nicht oder nur

schwer löslichen, extrahieren kann. Man erhitzt z. B. 10 kg Wasser zum Kochen, trägt 5 kg p-toluolsulfosaures Natrium ein und fügt, sobald dieses gelöst ist, 5 kg grob zerkleinerte Gallen hinzu. Man hält 15 bis 20 Minuten im Kochen. Die Lösung enthält nunmehr die Gerbstoffe und kann unmittelbar oder filtriert zum Gerben Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe bzw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen, darin bestehend, daß man die Hydroxylverbindungen mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Salzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermischt.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung von Phenolen aus Teeröl das Teeröl mit einer je nach dem Gehalte an Phenolen festgestellten, zur Lösung der Phenole gerade ausreichenden Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung eines sulfosauren Salzes aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt.

PATENTANMELDUNG F. 21578. KL. 12q.

DR. ALBERT FRIEDLAENDER IN BERLIN HALENSEE.

Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen.

Vom 31. März 1906.

Ausgelegt den 18. April 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren, um Hydroxylderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen, darin bestehend, daß man die

in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen Hydroxylverbindungen mit wasserlöslichen aromatischen Hydroxyderivaten, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermischt.

No. 163446. (C. 11827) KL. 12r. CHEMISCHE FABRIK FLÖRSHEIM

DR. H. NOERDLINGER IN FLÖRSHEIM A/M.

Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholztee.

Vom 18. Juni 1903.

Ausgelegt den 4. Mai 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren, aus dem seiner antiseptischen und antiparasitären Eigenschaften wegen sehr geschätzten Buchenholztee ein leicht verseifliches

bzw. schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Alkalilösungen vollständig lösliches Produkt zu gewinnen.

Das Verfahren besteht darin, daß man

rohen Buchenholzteer unter allmählichem Erwärmen bis auf etwa 120 bis 150 ° C so lange mit Luft behandelt, bis die im Behälter verbleibende Masse in verdünnter wässriger Alkalilösung löslich ist.

Bekannt ist es schon, Mineralöle unter Anwendung von komprimiertem Sauerstoff und starkem Druck durch Erhitzen zu oxydieren, wobei ein Produkt erhalten wird, das mit Wasser eine Emulsion bildet.

Es ist außerdem bekannt, Holz- oder Steinkohlenteeröle durch Behandlung mit ozonisierter Luft für Anstrichzwecke verwendbar zu machen, wobei das erhaltene Erzeugnis natürlich flüssig sein muß.

Ferner ist es bekannt, eine Mischung von Steinkohlenteeröl und Chlorzinklauge unter Zusatz von Holzteer mit Luft zu behandeln, um eine haltbare Emulsion zu erhalten.

Bei keinem dieser vorerwähnten Verfahren wird jedoch ein Produkt gewonnen, welches dem nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen in seinen Eigenschaften gleichkommt, d. h. alkalilöslich ist.

Die Luftbehandlung kann in beliebiger Weise mit kalter oder erwärmter Luft vorgenommen werden, sei es, indem man die Luft durch den Teer mit Hilfe eines Gebläses oder einer anderen beliebigen Druckluftanlage hindurchdrückt oder mit Hilfe einer Luftpumpe oder einer sonstigen Saugvorrichtung hindurchsaugt oder indem man die Luft in geschlossenen Gefäßen unter Druck auf den Teer einwirken läßt. Statt Luft kann auch Sauerstoff oder ozonisierte Luft angewendet werden.

Durch Kondensation der bei dem Verfahren entweichenden Dämpfe kann außerdem als Nebenprodukt Holzessig gewonnen werden.

Das bei dem vorliegenden Verfahren entstehende Produkt stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, schwarze Masse von schwachem, angenehmem Teergeruch dar, welche, wie bereits erwähnt, säureartigen Charakter besitzt und in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mancherlei Ähnlichkeit mit dem Kolophonium aufweist. Gleich dem Kolophonium ist das neue Produkt in verdünnten Alkalien löslich. Aus den alkalischen Lösungen kann man durch Kochsalz Alkalisalze aussalzen. Wässrige Lösungen der Erdalkalisalze, Erdsalze und Metallsalze fällen aus den alkalischen Lösungen Niederschläge bzw. schwerlösliche bis unlösliche Erdalkali-, Erd- und Metallsalze des neuen Produktes aus. In gleicher Weise werden Metalle und Metalloxyde von dem Produkt in der Wärme aufgenommen. Die sämtlichen Salze stellen feste schwarze Massen dar.

Von gewöhnlichem Holzteer unterscheidet sich das neue Produkt schon äußerlich dadurch, daß es bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig

ist, sondern eine feste, spröde, glänzende Masse bildet, nur schwachen, nicht unangenehmen Geruch besitzt, und von den bereits früher aus rohem Nadelholzteer hergestellten löslichen Produkten Pixol-Resol (Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis 1902 Bd. II, 647) dadurch, daß es weder eines Zusatzes von Seife noch eines solchen von Holzgeist bedarf, um es in Alkalien löslich zu machen.

Von dem beim Erhitzen bzw. Abdestillieren des Buchenholzteeres verbleibenden unverseiflichen, festen, spröden Holzpech, welchem das neue Produkt zwar ähnlich sieht, ist das letztere leicht durch seine Verseiflichkeit bzw. Löslichkeit in verdünnten Alkalien zu unterscheiden.

Im folgenden ist ein Ausführungsbeispiel gegeben:

100 kg gewöhnlichen käuflichen Buchenholzteeres, der von Wasser durch Absitzenlassen möglichst vollständig getrennt worden war, wurden unter fortgesetztem Durchblasen von Luft und unter Erhitzen auf etwa 120 bis 150 ° C so lange mit Luft behandelt, bis eine entnommene Teerprobe sich als mit Alkali vollkommen verseiflich erwies.

Die Ausbeute an so behandeltem Teer schwankt je nach Wassergehalt des Rohteeres zwischen 50 bis 70 kg. Das Destillat, das bei der Behandlung erhalten wurde, ist eine holzessigartige Flüssigkeit von etwa 14 bis 15 ° Bé., das spezifische Gewicht des Rohteeres wurde = 1,235 ermittelt, das spezifische Gewicht des Blaseproduktes = 1,35, während eine Probe käuflichen, lediglich durch einfaches Abdestillieren gewonnenen Holzpeches 1,28 spezifisches Gewicht besaß.

Charakteristisch ist auch die verhältnismäßig niedere Temperatur, bei der die Oxydation vor sich ging.

Das Verfahren wird zweckmäßig in einem emaillierten Kessel vorgenommen. Verwendet man ein nicht emailliertes Metallgefäß, so kann das gebildete säureartige Produkt Metall aufnehmen, mit dem es Metallsalze bildet, die in Alkalien nicht ohne weiteres löslich sind. Die Befreiung von Metall geschieht dann in bekannter Weise. Zum Beispiel behandelt man entweder die gebildeten Metallsalze mit starker Lauge, wodurch sie zersetzt werden, oder aber man löst das Reaktionsprodukt mit Eisessig auf und fällt mit Wasser aus.

Der Verbrauch an Luft richtet sich nach den Umständen, unter denen das Verfahren vor sich geht. Er hängt ab von der Form des Apparates, mit dem man arbeitet, insbesondere auch von dessen Durchmesser und Höhe, da naturgemäß eine niedrige Flüssigkeitssäule viel mehr Luft unbenutzt durchstreichen läßt als eine hohe.

Ferner verlangt ein Teer mit geringem Wassergehalt bedeutend weniger Luft als ein solcher mit großem Wassergehalt. Ebenso ändert sich die Luftmenge, je nachdem man die Reaktion langsam verlaufen läßt, um die Destillate aufzufangen, oder ohne Rücksicht auf die Destillate nur auf das Endprodukt hinarbeitet und demgemäß einen starken schnellen Luftstrom zur Einwirkung bringt.

Das durch das vorliegende Verfahren gewonnene alkalilösliche Produkt ist infolge seiner Billigkeit ausgedehnter Verwendung fähig.

Das Produkt und seine Salze sollen ihrer antiseptischen und antiparasitären Eigenschaften wegen zu medizinischen und pharmazeutischen

Zwecken, zur Herstellung von Viehwaschmitteln, antiseptischen und billigen Gebrauchsseifen, von dunklen Farblacken, Sikkativen, Imprägnier- und Isoliermitteln u. dergl. dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, schwach riechenden, in Alkali löslichen Produktes aus Buchenholzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man rohen Buchenholzteer unter Erwärmen auf etwa 120 bis 150° so lange mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft behandelt, bis das zurückbleibende Produkt sich in verdünnten Alkalilösungen löst.

No. 171379. (C. 12411.) KL. 12r. CHEMISCHE FABRIK FLÖRSHEIM
DR. H. NOERDLINGER IN FLÖRSHEIM A/M.

Verfahren zur Gewinnung eines in verdünnten Alkalilaugen leicht löslichen Produktes aus Birkenholzteer.

Zusatz zum Patente 163446 vom 18. Juni 1903.

Vom 15. Januar 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 9. April 1906.

In derselben Weise, wie im Patent 163446 für Buchenholzteer angegeben, liefert auch Birkenholzteer bei der Behandlung mit Luft oder Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme ein festes, in verdünnten Alkalilaugen leicht lösliches Produkt, welches zu denselben Zwecken verwendbar ist wie das Produkt des Hauptpatentes. Außerdem destillieren leicht kondensierbare, wäßrige und ölarartige Körper in größerer Menge ab. Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus zwei übereinander stehenden Schichten, einer öligen und einer wäßrigen, die leicht zu trennen sind. Auch diese Destillate, insbesondere der ölige Teil davon, sind mannigfacher gewerblicher Verwendung, z. B. zu medizinischen und technischen Zwecken, als Riechstoffe, zu Insektenschutzmitteln usw., fähig und daher für den technischen Erfolg des Verfahrens von großer Bedeutung.

Zwar werden bereits nach dem Verfahren der Patentschrift 63318 Holzteeeröle mit ozonisierter Luft behandelt. Indessen unterscheiden sich die nach dem bekannten Verfahren hergestellten von den nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Produkten

A. hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften

1. im Aussehen:

a) Das nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Produkt ist ein festes, angenehm riechendes Pech;

b) die Produkte der Patentschrift 63318 sind braune, schwach pyridinisch riechende, viskose Öle;

2. im chemischen Verhalten:

a) Das nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Pech löst sich vollständig in verdünnten Alkalien und ist in Benzol, Benzin, Alkohol und Äther unlöslich oder nur ganz wenig löslich;

b) das nach dem Verfahren der Patentschrift 63318 erhaltene Öl ist in verdünnten Alkalien unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol dagegen vollständig, in Benzidin zum größten Teil löslich;

B. hinsichtlich ihrer gewerblichen Verwertbarkeit:

Während die nach dem Verfahren der Patentschrift 63318 erhaltenen Öle laut Patentanspruch lediglich für den Anstrich oder die Imprägnierung von Holz verwendet werden, können die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Produkte bzw. deren Salze wegen ihres den Harzsäuren bzw. deren Salzen ähnlichen Verhaltens, ferner wegen ihrer Alkalilöslichkeit, ihrer antiseptischen und antiparasitären Eigenschaften usw. zu medizinischen, pharmazeutischen und technischen Zwecken, zur Herstellung von Viehwaschmitteln, anti-

septischen und billigen Gebrauchsseifen, von dunklen Farblacken, Sikkativen, Harz- und Asphaltersatzstoffen, Imprägnier- und Isoliermitteln u. a. m. dienen:

Der Gang des Verfahrens ist aus folgendem Beispiel ersichtlich:

30 kg roher käuflicher Birkenholzteer vom spezifischen Gewicht 1,1075 ergab nach 11 stündigem Durchleiten von Luft unter Einhaltung einer Temperatur von 120 bis 160° C:

15 kg = 51,6 pCt in Alkalilauge leicht lösliches festes Rückstandsprodukt sowie

14 kg = 46,6 pCt öliges und wäßriges Destillat. Dieser Prozentsatz dürfte sich bei

Vervollkommnung der Destillationseinrichtungen noch erhöhen.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 163446 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des im Hauptpatent benutzten Buchenholztees Birkenholzteer verwendet wird und die bei der Behandlung mit Luft usw. entweichenden Dämpfe behufs Gewinnung öliges und wäßriger Destillate kondensiert werden.

No. 162656. (F. 17176.) Kl. 12p. DR. H. C. FEHRLIN IN SCHAFFHAUSEN, SCHWEIZ.

Übertragen auf Fabriken chemischer und diätetischer Produkte Schaffhausen, April 1906.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Brenzkatechinmonoalkyläther, insbesondere des Guajakols und Guäthols mit Eiweißstoffen.

Vom 23. Januar 1903.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Es ist bekannt, daß man Verbindungen von albumosen- und peptonartigen Spaltungsprodukten der Proteinstoffe mit aromatischen Körpern herstellen kann dadurch, daß man die Proteinstoffe mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder aromatischen Aminen erhitzt. Man hat z. B. trockenes Eiweiß mit der zehnfachen Menge Phenol auf dem Wasserbad erhitzt und aus der so hergestellten Lösung mit Alkohol eine Verbindung von Phenol mit Eiweiß gefällt. Das so erhaltene Triphenylalbumin ist aber eine therapeutisch absolut wertlose Verbindung, denn es ist ein guter Nährboden für Bakterien und der Gärung unterworfen wie gewöhnliches Eiweiß. Man hat dann ferner Proteinstoffe mit ein- oder mehrwertigen Phenolen auf Temperaturen über 150° erhitzt und auf diesem Wege auch versucht, eine in der Heilkunde verwendbare Verbindung von Guajakol mit Eiweiß zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden 100 g Albumin und 200 g Guajakol etwa 5 Stunden auf ungefähr 200° erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt der Einwirkung von Guajakol auf Albumin muß in Alkohol gelöst und die Lösung in dünnem Strahl in Äther eingetragen werden. Die sich anfangs flockig ausscheidende Masse ballt sich zu einem zähen Brei zusammen. Man wiederholt die Operation mehrere Male und löst das Produkt in Alkohol, den man auf dem Wasserbad im Vakuum verdampft. Es bleibt dann eine braune lamellöse Masse zurück. Die Anwendung der hohen Temperatur von 200° und

die auf die Erhitzung folgenden langwierigen Operationen machen das Verfahren zu einem sehr umständlichen, und teuren und die dabei entstandenen Produkte haben gewisse Nachteile, welche ihre therapeutische Verwertung ausgeschlossen erscheinen lassen, wie schon aus der Anwendung des zur Reaktion nötigen großen Überschusses von Guajakol hervorgeht, der natürlicherweise ätzende Produkte liefern muß.

Außerdem erschien es wünschenswert, Guajakolalbuminate zu finden, welche zum Unterschied von den obigen Produkten sowohl in Alkohol als in Wasser unlöslich sind, damit sie den Magen unter allen Umständen ungelöst passieren und erst durch den alkalischen Darmsaft gespalten und resorbiert werden können.

Es sind allerdings auch schon Verbindungen von Phenolderivaten mit Proteinstoffen bekannt, welche die Eigenschaft haben, im Magensaft unlöslich zu sein. Zum Beispiel sind derartige Gerbsäureverbindungen hergestellt worden. Die Gerbsäure unterscheidet sich aber an und für sich sowohl als in ihren Verbindungen mit Proteinstoffen durch ihre gewöhnlichen Eigenschaften, besonders aber durch ihre physiologisch-therapeutischen Wirkungen so sehr vom Guajakol und anderen Brenzkatechinäthern und deren Verbindungen, daß der wesentliche Fortschritt bzw. die neue technische Wirkung, welche durch die Herstellung von Guajakolalbuminaten von geeigneten Eigenschaften hervorgerufen wird, sofort offenbar wird. Den Gerbsäureverbindungen kommen selbstverständlich keine

von den wertvollen therapeutischen Eigenschaften zu, welche den Guajakol- und Guätholalbuminaten eigen sind. Während die Gerbsäureverbindungen nur als adstringierende Mittel Verwendung finden können, eignet sich das Guajakolalbuminat vermöge seiner vorzüglichen antiseptischen und heilenden Wirkung zur erfolgreichen Bekämpfung von tuberkulösen Erkrankungen.

Andererseits gab es noch keine Guajakolpräparate, die im Magensaft unter allen Umständen unlöslich sind. Dasjenige von den bisher bekannten Präparaten, welches in dieser Beziehung am vielversprechendsten schien, das Guajakolkarbonat, spaltet sich auch schon im Magen in Guajakol und Kohlensäure bei krankhaften Zuständen desselben. Überdies ist dieses sowie alle anderen Guajakolpräparate mehr oder weniger löslich in Alkohol oder Wasser, während Guajakolalbuminat in beiden Agentien, auch in verdünntem oder heißem Alkohol unlöslich ist.

Abgesehen von der Unlöslichkeit im Magensaft hat das Guajakolalbuminat aber noch den Vorteil gegenüber allen anderen Guajakolpräparaten, daß dadurch das Guajakol in seiner wirksamsten und unschädlichsten Form dem Körper zugeführt werden kann, während z. B. im sogenannten Thiocol die Wirkung des Guajakols durch die Sulfogruppe naturgemäß bedeutend abgestumpft wird, außerdem übt das Eiweiß des Guajakolalbuminats ebenfalls eine heilsame Wirkung auf den Zustand des Patienten aus. Es war also ein bedeutender Fortschritt in der Guajakoltherapie vorauszu- sehen, wenn es gelang, ein in Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren unlösliches, in verdünnten Alkalien aber lösliches reines Guajakolalbuminat herzustellen.

Um die überaus ätzende und giftige Wirkung von Kreosot abzustumpfen, wird empfohlen, dieses vor seiner therapeutischen Verwendung mit Milch zu vermischen. Es ist möglich, daß dabei teilweise Veränderungen mit dem Kreosot vor sich gehen, welche der Bildung von Eiweißverbindungen nahe stehen. Solche Verbindungen sind indessen noch nie isoliert und auf ihre therapeutische Wirkung einzeln geprüft worden. Bei der wechselnden Zusammensetzung des Kreosots dürfte eine Charakterisierung der stattgefundenen Vorgänge auch kaum möglich sein. Kreosot besteht zu 50 bis 60 pCt aus Guajakol und Kreosol und enthält außerdem in wechselnden Mengen Methylkresol, Kresole und Xylenol. Andererseits ist noch die wechselnde Zusammensetzung der Milch in Betracht zu ziehen. Selbst wenn also wirklich gewisse Eiweißverbindungen jener im Kreosot enthaltenen Körper beim Vermischen mit Milch entstehen sollten, so sind solche Gemische eben wie das Kreosot selbst mit dem

großen Fehler behaftet, daß sie unbestimmte und wechselnde Gemische ganz verschiedenartiger Körper darstellen, welche wie das Kreosot selbst eine genaue medizinische Prüfung und sichere Anwendung ausschließen, weil sie in ihren therapeutischen Wirkungen niemals gleich und zuverlässig sind.

Es war also von größter Wichtigkeit, ein Eiweißpräparat zu finden, welches, beispielsweise aus reinstem Guajakol und reinstem Hühnereiweiß hergestellt, die für eine rationelle medizinische Verwertung erforderlichen Eigenschaften haben sollte.

Es wurde nun gefunden, daß man Guajakol- und Guätholalbuminate mit den gewünschten Eigenschaften sehr einfach und billig herstellen kann dadurch, daß man z. B. wäßrige Lösungen von Eieralbumin mit Guajakol oder Guäthol einfach in der Kälte mischt und rührt, bis ein dicker Brei entstanden ist, den man dann absaugt oder abschleudert und trocknet. Um die Produkte für den Magensaft gänzlich unverdaulich zu machen, müssen sie alsdann noch mehrere Stunden auf 115 bis 120° erhitzt werden. In ähnlicher Weise vollzieht sich die Reaktion, wenn man verdünnte alkalische Lösungen von Guajakol oder Guäthol mit wäßrigen Lösungen von Albumin in der Kälte mischt und dann unter Umrühren verdünnte Salzsäure zusetzt. Es entsteht wie im obigen Fall ein dicker Brei, der ebenfalls unmittelbar abgeschleudert, gewaschen und getrocknet werden kann. In beiden Fällen kann man, um die Bildung eines dicken Koagulums zu beschleunigen, vor dem Abschleudern noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmen.

Beispiel 1.

1 kg Eieralbumin wird in 10 l Wasser gelöst und unter beständigem Umrühren oder Schütteln 650 g geschmolzenes oder in Alkohol gelöstes Guajakol eingetragen. Die dadurch entstehende Emulsion erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei, während der betreffende Brenzkatechinäther verschwindet. Das gallertartige, weiße Reaktionsprodukt wird entweder unmittelbar oder nach kurzem Erwärmen abgesaugt oder abgeschleudert und dann getrocknet. Das Trocknen wird am besten bei niedriger Temperatur in einem mit Rührwerk und Kühler versehenen Vakuumtrockenapparat vorgenommen; das Destillat, welches geringe Mengen Guajakol teils suspendiert, teils gelöst enthält, wird mit dem vorher erhaltenen Schleuderwasser zusammen für die nächste Portion verwendet. Das auf diese Weise getrocknete Produkt wird schließlich noch mehrere Stunden auf 115 bis 120° erhitzt, um es für den Magensaft gänzlich unverdaulich zu machen. Es wird dann noch mit einem indifferenten

Lösungsmittel, wie Toluol und dergl., einige Male gewaschen und dann wieder getrocknet und bildet dann ein hellbraunes Pulver, welches etwa 25 pCt Guajakol in fester Bindung enthält und in Geruch und Geschmack schwach an den verwendeten Brenzkatechinäther erinnert. In Wasser und in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol u. dergl., sowie in verdünnten Säuren ist es so gut wie unlöslich, in verdünnten Alkalien hingegen löst es sich langsam schon in her Kälte, schneller beim Erwärmen, und aus diesen Lösungen kann das Guajakol oder Guäthol durch Ansäuern und Ausäthern oder Abdestillieren im Dampfstrom wieder isoliert werden. 100 g Eiweiß geben etwa 80 g Guajakolalbuminat.

Beispiel 2.

Man löst 650 g Guajakol in der entsprechenden Menge einer stark verdünnten Natronlauge und gibt diese Lösung zu einer solchen von 1 kg Eieralbumin in 10 l Wasser. Darauf säuert man unter beständigem Umrühren mit verdünnter Salzsäure an, erwärmt noch auf dem Wasserbad, schleudert das Koagulum ab, wäscht aus, trocknet es zuerst bei niedriger Temperatur und erhitzt schließlich auf 115 bis 120°.

Beispiel 3.

1 kg Kasein wird mit 2 kg Alkohol und 150 g Guajakol gemischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet und liefert so ein dem Kasein ganz ähnliches, jedoch etwas dunkler gefärbtes Pulver.

Ähnliche Verbindungen mit den Brenzkatechinmonoalkyläthern werden erhalten mit anderen Eiweißstoffen beliebiger Herkunft und Darstellungsweise, wie Serumalbumin, Laktalbumin, Gelatine oder den bekannten Peptonen

und Albumosen und anderen Präparaten, wie Nutrose, Sanatogen, Sanatose, Tropon usw.

Die Guajakol- und Guätholverbindungen sollen als Antiptisica und Antidiarrhoica Verwendung finden. Die Vorzüge dieser Eiweißverbindungen gegenüber allen bisher bekannten Guajakol- und Guätholpräparaten bestehen darin, daß dadurch das Guajakol und Guäthol in einer so wirksamen Form dem Körper zugeführt werden können, wie dies bis jetzt noch kein anderes Mittel des Arzneischatzes ermöglichte. Ihre hustenstillende und antidiarrhoischen Wirkungen z. B. sind geradezu überraschend schnell. Dabei sind die Präparate ohne jegliche Ätzwirkung und Giftigkeit, erzeugen keine Übelkeit, Aufstoßen, Magendruck oder Konstipation und können deshalb selbst bei Kindern mit Erfolg angewendet werden. Außerdem sind sie als hochmolekulare Eiweißverbindungen im Körper sehr haltbar, entfalten daher ihre baktericide Wirkung lange Zeit hindurch und wirken dadurch nicht nur heilend, sondern auch prophylaktisch.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Brenzkatechinmonoalkyläther, insbesondere des Guajakols und Guäthols mit Eiweißstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen koagulierbarer Eiweißstoffe mit den Brenzkatechinäthern vermischt, das Reaktionsprodukt abschleudert, trocknet, sowie auf 115 bis 120° erhitzt, alsdann die Verbindung mit indifferenten Lösungsmitteln auswäscht und nochmals trocknet.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Vermischen der Eiweißstoffe mit den Brenzkatechinäthern zuerst erwärmt, dann erst abschleudert und das Produkt, wie im Anspruch 1 angegeben ist, weiter verarbeitet.

No. 171790. (F. 20169.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten.

Vom 6. Mai 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Die äußerliche Verwendung des bei der Behandlung der Tuberkulose wertvollen Guajakols bzw. Kreosots oder ihrer Derivate hat bisher zu keinem günstigen Resultat geführt. Abgesehen von dem starken durchdringenden

Geruch der freien Phenoläther wirken diese bei der Resorption durch die Haut stark giftig und reizend. Die bekannten Verbindungen dieser Körper, z. B. das Acetat, zeigen eine so geringe Resorptionsfähigkeit, daß ihre äußer-

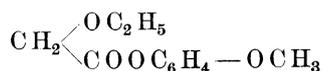
liche Verwendung ausgeschlossen ist, während die in der Patentschrift 85490 der Kl. 12 beschriebenen Aryloxyacetylverbindungen des Guajakols ebenfalls für diesen Zweck völlig ungeeignet sind, da sie zu hoch schmelzen und sich bei äußerlicher Verwendung überhaupt nicht spalten.

Es wurde nun gefunden, daß die bisher unbekannt Alkyloxyacetylverbindungen dieser Körper für die externe Therapie infolge ihrer Ungiftigkeit, Geruchlosigkeit und großen Resorptionsfähigkeit zur äußerlichen Verwendung sehr geeignet sind. Selbst in größeren Mengen auf der Haut verrieben, zeigen sie absolut keine Reizwirkung.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man in der Weise, daß man Kreosot, Guajakol oder deren Derivate mit Alkyloxyessigsäuren oder ihren Derivaten nach einer der für die Darstellung von Acetat üblichen Methoden verestert.

Beispiel 1.

124 Teile Guajakol werden mit 40 Teilen Ätznatron in 1000 Teilen Wasser gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyessigsäurechlorid hinzugegeben. Nachdem alles Chlorid verschwunden ist, wird der ausgeschiedene neue Körper mit Äther ausgeschüttelt, aus der ätherischen Lösung mit Hilfe von verdünnter Natronlauge etwa unverändert gebliebenes Guajakol entfernt, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgetrieben und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Äthylglycolylguajakol der Formel



geht als farbloses Öl bei 150° unter einem Druck von 10 mm über. Es löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Anstatt des Äthoxyessigsäurechlorids kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids oder Jodids verwendet werden.

Beispiel 2.

124 Teile Guajakol werden in 250 Teilen Benzol und 170 Teilen Pyridin gelöst und die so erhaltene Lösung mit 90 Teilen Methoxy-

essigsäure versetzt. Unter Abkühlen gibt man darauf zu dieser Lösung eine Auflösung von 110 Teilen Phosgen in Benzol und läßt einige Zeit stehen. Das Reaktionsgemisch wird darauf mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, etwa unverändert gebliebenes Guajakol mit Hilfe von verdünnter Natronlauge entfernt, die Benzol-lösung getrocknet und nach dem Abtreiben des Benzols das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Methoxyacetylguajakol siedet bei 170 bis 171° unter einem Druck von 10 mm. Es gleicht in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften der in Beispiel 1 beschriebenen Äthoxyverbindung.

Beispiel 3.

138 Teile Kreosot werden in 260 Teilen Benzol und 79 Teilen Pyridin gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyacetylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmasse wird darauf wie in Beispiel 2 aufgearbeitet.

Der so erhaltene neue Ester bildet ein farbloses Öl, welches bei 152 bis 176° unter einem Druck von etwa 20 mm siedet.

Beispiel 4.

138 Teile Brenzkatechinmonoäthyläther werden mit 40 Teilen Ätznatron in 1000 Teilen Wasser gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyessigsäurechlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmasse wird darauf, wie in Beispiel 1 angegeben, weiter verarbeitet. Das so erhaltene Äthylglycolylguäthol ist ein farbloses, geruchloses Öl, das bei 170° unter einem Druck von 10 mm siedet.

Die Esterifizierung kann natürlich auch nach einer anderen Methode ausgeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten, darin bestehend, daß man Guajakol bzw. Kreosot oder ihre Derivate mit Hilfe von Alkyloxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert.

Fr. P. 365683 vom 26. April 1906. A. P. 822339, 824901 vom 31. März 1906, R. Berendes (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 25571 vom 8. Dezember 1905.

No. 191547. (F. 21174.) Kl. 12 o. **FARBENFABRIKEN** vorm. **FRIEDR. BAYER & CO.**
IN **ELBERFELD.**

**Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen
der hydroaromatischen Reihe.**

Vom 19. Januar 1906.

Ausgelegt den 4. Juli 1907. — Erteilt den 7. Oktober 1907.

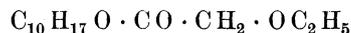
Die Alkohole der hydroaromatischen Reihe, wie Santalol, Menthol, Borneol usw. haben für ihre therapeutische Verwendung den Nachteil, daß sie einen intensiven Geruch und außerdem unangenehme Nebenwirkungen besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß die bisher unbekannt Alkoxyacetylverbindungen dieser Körper die wichtigen und therapeutisch wertvollen Wirkungen der hydroaromatischen Alkohole noch vollständig aufweisen. Infolge ihrer Geruch- und Geschmacklosigkeit sowie ihrer Fähigkeit, sich leicht zu spalten, sind die neuen Produkte zu innerlicher und äußerlicher Verwendung sehr gut geeignet. Die schädlichen Nebenwirkungen der freien Alkohole sind darin fast vollkommen verschwunden. Die neuen flüssigen Körper haben vor den z. B. in „Die Arzneimittel-Synthese von Dr. Sigmund Fränkel, 1901, S. 433“ angeführten festen Carbonaten von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe den Vorzug, daß sie nicht nur wie diese geschmacklos, sondern auch so leicht spaltbar sind, daß sie, wie oben erwähnt, äußerlich verwendet werden können, während die in der Patentschrift 85490 beschriebenen festen Aryloxyacetylverbindungen sich ebenfalls viel schwerer und bei äußerlicher Verwendung überhaupt nicht spalten.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man in der Weise, daß man die hydroaromatischen Alkohole mit Alkoxyessigsäuren oder ihren Derivaten nach einer der für die Darstellung von Acetaten üblichen Methoden verestert.

Beispiel 1.

154 Teile Borneol werden mit 79 Teilen Pyridin in 500 Teilen Benzol gelöst und zu der so erhaltenen Lösung 122,5 Teile Äthoxyessigsäurechlorid unter Kühlung zugegeben. Nachdem alles Chlorid verschwunden ist, wird die Benzollösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure vom Pyridin befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Benzols der Rückstand im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Äthylglycolylborneol der Formel



bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei 175 bis 178° unter einem Druck von etwa 20 mm Druck siedet. Der Ester besitzt einen schwachen aromatischen Geschmack.

Der in gleicher Weise dargestellte Äthoxyessigester des Santalols bildet ebenfalls eine geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die bei 185 bis 190° unter einem Druck von etwa 20 mm siedet.

Anstatt des Äthoxyessigsäurechlorids kann auch die äquivalente Menge des entsprechenden Bromids verwendet werden.

Beispiel 2.

156 Teile Menthol werden in 500 Teilen Benzol und 158 Teilen Pyridin gelöst und die so erhaltene Lösung mit 90 Teilen Methoxyessigsäure versetzt. Unter Abkühlen und Rühren gibt man darauf zu dieser Lösung eine Auflösung von 100 Teilen Phosgen in Benzol und läßt einige Zeit stehen. Die Reaktionsmasse wird darauf nach der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise aufgearbeitet. Der Methoxyessigsäureester des Menthols bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geschmack, die bei 140° unter einem Druck von etwa 10 mm siedet.

Die Esterifizierung kann natürlich auch nach irgendeiner anderen der üblichen Methoden ausgeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe, darin bestehend, daß man diese Alkohole mit Hilfe von Alkoxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert.

Fr. P. 367057. E. P. 13401 vom 11. Juni 1906.

No. 188506. (C. 13820.) Kl. 12q. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
 AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

**Verfahren zur Zerlegung des bei der Sulfurierung von Guajakol entstehenden Gemisches von
 o- und p-Guajakolsulfosäure.**

Vom 25. Juli 1905.

Ausgelegt den 8. März 1906. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Nach der Patentschrift 109789, Kl. 12, soll man kristallisierte Guajakolsulfosäure, und zwar Orthogujakolsulfosäure, erhalten bei der Behandlung von Guajakol mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung auf 70 bis 80° C und Fällung des Sulfurierungsgemisches mit Chloralkalien. Diese Angabe hat sich als unzutreffend erwiesen. Das betreffende kristallisierte Produkt ist gar keine Säure, sondern ein Salz. Auch die Annahme jener Patentschrift, daß bei der Sulfurierung des Guajakols durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 70 bis 80° nur Guajakalorthosulfosäure entstehe, ist, wie gefunden wurde, unrichtig. Durch eingehende Untersuchungen wurde nämlich festgestellt, daß Guajakol keine Ausnahme von der Regel bildet, sondern sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure genau so verhält wie jedes andere Phenol mit freier Ortho- und Para-Stellung, nämlich beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur ein Gemisch von Ortho- und Parasulfosäure liefert, beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum bei erhöhter Temperatur Disulfosäure. Das nach dem Verfahren der obigen Patentschrift entstehende Produkt ist durchaus kein reines orthogujakolsulfosaures Salz, sondern ein an Paraverbindung sehr reiches Gemisch der Kaliumsalze beider Guajakolsulfosäuren.

Es wurde ferner festgestellt, daß zur Herstellung des Gemisches der Guajakolmonosulfosäuren das Erhitzen auf 70 bis 80° einen besonderen Zweck nicht hat, und daß man Guajakolmonosulfosäuren genau wie andere Phenolmonosulfosäuren glatt erhält durch Behandeln mit Schwefelsäure bei beliebigen Temperaturen unter 100°, z. B. bei 30 bis 60° C.

Schon Tiemann und Koppe (Ber. d. Chem. Ges., Bd. XIV [1881], S. 2019/20) berichten über die Entstehung zweier Guajakolsulfosäuren beim Behandeln von Guajakol mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure.

Eine glatte Trennung der Ortho- und Paragujakolsulfosäure (Obgleich es zweifelhaft ist, ob die neben der Parasäure gebildete Säure tatsächlich die Orthosäure ist, wird im folgenden die letztere Bezeichnung für die Isomere der Parasäure beibehalten. Doch soll damit zu dieser Frage nicht Stellung genommen werden.) durch Kristallisation der Alkalisalze gelingt nicht, da die Löslichkeitsdifferenz nicht

genügend ist; im besten Falle gelingt es, einen Teil des schwerlöslichen guajakolparasulfosauren Salzes in reinem Zustand abzuscheiden. Dagegen gelingt es leicht, die beiden Guajakolsulfosäuren glatt zu trennen, wenn man sie in die basischen Salze der Erdalkalien, Erden oder Schwermetalle überführt. Die Orthogujakolsulfosäure bildet leichtlösliche, die Parasäure schwerlösliche oder unlösliche basische Salze der Erdalkalien, alkalischen Erden und Schwermetalle. Man kann also Ortho- und Parasäure trennen, indem man sie in die eben genannten Salze überführt, das unlösliche bzw. schwerlösliche abgeschiedene Parasalz von dem in Lösung bleibenden Orthosalz in üblicher Weise abtrennt und die so erhaltenen Salze in bekannter Weise in die freien Säuren bzw. in deren Alkalisalze umsetzt.

Beispiel 1.

Die beim Sulfurieren von Guajakol — am besten bei 30 bis 60° C — erhaltene stark schwefelsäurehaltige sirupöse Mischung, die beim Stehen leicht zu einem Kristallkuchen erstarrt, wird in bekannter Weise in das neutrale Kalksalz übergeführt und hierauf der dunkelgefärbten Lösung dieses Salzes noch $\frac{1}{2}$ Molekul Ca O, berechnet auf die angewandte Menge Guajakol, in Form einer feinen Kalkmilch unter Umrühren zugesetzt. An Stelle der Kalkmilch kann man auch die äquivalente Menge eines Gemisches von $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3$ in wäßriger Lösung oder auch nur Ammoniakflüssigkeit verwenden. Die dunkle Lösung entfärbt sich hierbei, und es scheiden sich bald erhebliche Massen farbloser, prismatischer Kristalle aus, welche in Wasser unlöslich sind und das basische Kalksalz der Guajakolparasulfosäure darstellen. Durch Schwefelsäure kann man es in freie Paragujakolsulfosäure, durch Alkalikarbonat oder Bikarbonat in paragujakolsulfosaures Alkali überführen. Das Salz der Orthosulfosäure bleibt in Lösung und kann in bekannter Weise auf freie Orthosäure oder deren Alkalisalze verarbeitet werden.

Beispiel 2.

Die beim Sulfurieren des Guajakols erhaltene Mischung wird in bekannter Weise in das neutrale Bleisalz übergeführt und hierauf

die kochende Lösung des letzteren mit $\frac{1}{2}$ Molekul PbO , berechnet auf das angewandte Guajakol, in Form von Bleiessig versetzt. In der Siedehitze scheidet sich nur Paraverbindung aus, während die Orthoverbindung in Lösung bleibt und erst beim Abkühlen ausfällt. Die Bleisalze sind in bekannter Weise in freie Säure oder Alkalisalze umzusetzen.

Die Lösung von Bleiacetat, mit Ammoniak alkalisch gemacht, gibt auf Zusatz von para- bzw. orthogujakolsulfosaurem Kalium einen weißen Niederschlag, der in der Kochhitze beim Orthosalz sich löst, bei der Paraverbindung unverändert bleibt.

Guajakolortho- und -parasulfosäure und deren Salze haben folgende charakteristische Reaktionen:

1. Guajakolorthosulfosäure bildet ein Monokaliumsalz, welches aus Wasser beim freiwilligen Verdunsten in kugeligen Aggregaten, auf Zusatz von Alkohol in feinen Nadeln mit 2 Molekulen Kristallwasser sich abscheidet.

Guajakolparasulfosäure gibt ein Monokaliumsalz, das aus Wasser in oktaedrischen Kristallen, die sich zu säulenförmigen Gebilden vereinigen können, wasserfrei auskristallisiert.

2. Guajakolorthosulfosaures Kalium löst sich leicht in Wasser; eine bei $19^{\circ}C$ gesättigte Lösung enthält nur 12 pCt des wasserfreien Salzes.

Guajakolparasulfosaures Kalium löst sich schwer in Wasser. Eine bei $19^{\circ}C$ gesättigte Lösung enthält nur 12 pCt des wasserfreien Salzes.

3. Guajakolorthosulfosaures Kalium bleibt in wässriger, mit Ammoniak versetzter Lösung auf Zusatz von $CaCl_2$, $BaCl_2$ usw. völlig blank und klar.

Guajakolparasulfosaures Kalium gibt bei gleicher Behandlung einen starken Niederschlag von basischem Calcium- oder Baryumsalz, die beide in farblosen, in Wasser unlöslichen Prismen kristallisieren.

4. Guajakolorthosulfosaures Kalium, in etwa 10 prozentiger wässriger Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, gibt allmählich eine dunkelrote Färbung ohne Abscheidung eines unlöslichen Nitroproduktes.

Guajakolparasulfosaures Kalium gibt bei gleicher Behandlung einen Niederschlag von gelbem Dinitroguajakol vom Schmelzpunkt $122^{\circ}C$.

5. Guajakolorthosulfosäure gibt, in alkalischer Lösung mit Diazobenzol gekuppelt, einen ziegelroten Farbstoff, der bei der Reduktion eine schwerlösliche p-Aminogujakol-o-sulfosäure liefert, deren verdünnte wässrige Lösung mit Eisenchloridlösung eine goldgelbe Färbung zeigt.

Guajakolparasulfosäure liefert bei gleichem Verfahren einen orange Farbstoff, dessen Reduktion zu einer leichtlöslichen o-Aminogujakol-p-sulfosäure führt, deren verdünnte wässrige Lösung mit Eisenchloridlösung sich kräftig weinrot färbt.

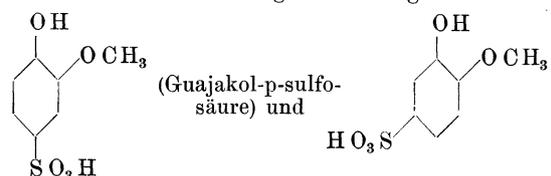
Reaktion 3 und Reaktion 4 eignen sich am besten zum schnellen Nachweis von guajakolparasulfosaurem Salz bzw. zum Nachweis der Abwesenheit von Parasalz und der Reinheit eines guajakolorthosulfosauren Salzes. Mittelst dieser Reaktionen läßt sich sehr leicht im Probierring nachweisen, daß z. B. das im Handel befindliche angebliche orthogujakol-sulfosaure Kalium, genannt Thiocol, sehr große Mengen der Paraverbindung enthält.

Gegenüber dem aus der Patentschrift 109789, Kl. 12, bekannten Verfahren beruht also der gewerbliche Fortschritt des vorliegenden Verfahrens in der glatten Gewinnung reiner, von der isomeren p-Säure freier Guajakol-o-sulfosäure bzw. deren Salzen, ein Umstand, der z. B. für die therapeutische Verwendung der Guajakol-o-sulfosäure von Bedeutung ist, da die p-Sulfosäure bekanntlich unangenehme Nebenwirkungen besitzt (vergl. z. B. Hager's Handb. der Pharm. Praxis. Neue Bearbeitung. 4. unveränderter Abdr. [1905]. Bd. I., S. 1257).

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Zerlegung von Gemischen der Guajakol-o- und -p-sulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die freien Säuren oder ihre Salzlösungen in üblicher Weise in die basischen Salze der Erdalkalien, Erden oder Schwermetalle überführt und das unlösliche p-Salz von dem löslichen o-Salz nach den üblichen Methoden trennt, wonach gegebenenfalls die so erhaltenen Salze in bekannter Weise in die freien Säuren oder deren Alkalisalze übergeführt werden können.

E. P. 16723 vom 7. August 1905. Die Vorgänge bei der Sulfurierung des Guajakols unter 100° dürften durch die Untersuchungen von L. Paul, Ber. 39, 2773, 4093 und A. Rising Ber. 39, 3685 älteren Angaben gegenüber aufgeklärt sein. Danach entstehen stets in annähernd gleicher Menge die Säuren



(angebliche Guajakol-o-sulfosäure des vorstehenden D. R. P. 188506). Beim Sulfurieren bei höherer Temperatur scheint Verseifung zu Brenzkatechinsulfosäure einzutreten.

No. 181593. (B. 39941.) KL. 12 o. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1-3-dialkyläther.

Vom 11. Mai 1905.

Ausgelegt den 18. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Die 1-3-Dialkylpyrogalloläther werden bekanntlich sehr leicht zu Cörulignon oxydiert. Auch beim Desinfizieren von Bakterienkulturen mit den Pyrogalloäthern sieht man alsbald, daß der Nährboden sich blau verfärbt, also Cörulignonbildung stattfindet. Dieselbe Oxydation findet offenbar auch bei der internen Verwendung dieser Äther statt.

Wird dagegen das Hydroxylwasserstoffatom der Pyrogalloläther z. B. durch ein Kohlen-säureradikal substituiert, so erhält man gegen Oxydationsmittel beständige Verbindungen.

Von den auf ihre antibakterielle Wirkung untersuchten Kohlen-säurederivaten der 1-3-Dialkylpyrogalloläther haben die Karbamate eine besonders gute antituberkulöse Wirkung gezeigt, und zwar war sie bedeutend günstiger als die antituberkulöse Wirkung der Pyrogalloläther selbst.

Die günstigere Wirkung der Karbamate kann man durch die Annahme erklären, daß die Pyrogalloläther im Organismus zu rasch in Form von Cörulignon eliminiert werden, während aus den Karbamaten die wirksamen Pyrogalloläther nur nach und nach abgeschieden und so anhaltende Wirkungen ermöglicht werden.

Die Karbamate der Pyrogalloläther werden durch Behandlung der letzteren mit Carbaminsäurechlorid erhalten.

Beispiel:

1-3-Dimethylpyrogallolkarbat.

In eine Lösung von 151 Teilen Pyrogallol-dimethyläther in trockenem Äther wird unter Kühlung und gutem Umrühren eine ätherische Lösung von 80 Teilen Carbaminsäurechlorid zugesetzt; nach mehrstündigem Stehenlassen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. So werden weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 148 bis 152° erhalten. Spärlich löslich in kaltem, reichlich löslich in heißem Wasser.

Beim Erwärmen mit Alkalien wird aus dem Karbat der Pyrogalloläther abgespalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern der Pyrogallol-1-3-dialkyläther, darin bestehend, daß man die Pyrogalloläther mit Carbaminsäurechlorid behandelt.

E. P. 17167 vom 30. Juli 1906. Über die Darstellung der 1-3-Pyrogallolalkyläther vergl. D. R. P. 162658, S. 130.

No. 188703. (V. 6574.) KL. 12 o. VEREINIGTE CHININFABRIKEN
ZIMMER & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester.

Vom 20. Mai 1906.

Ausgelegt den 18. April 1907. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester. Dieser ist analog dem bekannten Borsäurementholester zusammengesetzt und bildet ein festes kristallinisches Pulver, das im trockenen Zustand recht beständig ist, sich dagegen leicht in Berührung mit geeigneten Flüssigkeiten zersetzt. Infolge dieses Verhaltens erscheint der Ester als medizinisch wertvoller Körper. Dies um so mehr, als auch der zweite Komponent, das Borneol, vielfache Verwendung in der Medizin erfährt und die fraglichen

Stoffe bei der Zersetzung der Ester in statu nascendi ihre Wirkung ausüben. Die ätzenden Eigenschaften des Borneols und der Borsäure sind in dem Ester sehr stark gemildert.

Die Herstellung des Esters kann auf verschiedene Weise geschehen:

Beispiel 1.

23,1 Teile Borneol, 3,1 Teile Borsäure und 80 Teile Xylol werden so lange zu schwachem Kochen erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht.

Sodann destilliert man das Xylol durch Erhitzen des Reaktionsgemisches bis auf 250° ab. Der beim Erkalten fest werdende Rückstand wird fein zerrieben und mit Methylalkohol, in dem der Borneolborsäureester fast unlöslich ist, ausgekocht. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet der Ester ein weißes geschmackloses Pulver, das nur schwach nach Borneol riecht. Er hat die Zusammensetzung $B(O C_{10} H_{17})_3$. In Benzin, Benzol und Äther ist er sehr leicht löslich, fast unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol. Bei längerem Stehen mit diesen Alkoholen zersetzt sich der Ester.

Beispiel 2.

92,4 Teile Borneol, 7 Teile fein gepulvertes Borsäureanhydrid und 200 Teile Xylol werden so lange gekocht, bis das Anhydrid völlig gelöst ist und kein Wasser mehr übergeht.

Sodann verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3.

46,2 Teile Borneol und 18,8 Teile Borsäureessigsäureanhydrid werden geschmolzen und die Schmelze schließlich auf 250° erhitzt, wobei die freiwerdende Essigsäure völlig überdestilliert. Der Schmelzrückstand wird wie in Beispiel 1 angegeben weiter behandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester, darin bestehend, daß man Borneol mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder einem gemischten Anhydrid von Borsäure und einer organischen Säure erhitzt.

PATENTANMELDUNG H. 36794. KL. 12o. HEINE & CO. IN LEIPZIG.

Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandteile des australischen Sandelholzöles.

Vom 29. Dezember 1905.

Ausgelegt den 19. November 1906.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung der alkoholischen Bestandteile des australischen Sandelholzöles, darin bestehend, daß man das durch Behandlung mit wäßrigen oder alkoholischen Alkalien oder analog wirkenden Mitteln bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck verseifte Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum oder mit überhitztem Wasserdampf unterwirft.
2. Ausführungsform des im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, daß man das nach 1. verseifte oder das unverseifte Öl mit den Anhydriden organischer zweibasischer Säuren behandelt, die gebildeten sauren Ester der vorhandenen

reaktionsfähigen alkoholischen Anteile durch Ausschütteln der wäßrigen Lösung ihrer Natriumsalze mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie Äther reinigt und die durch Verseifung des Phthalates abgeschiedenen Alkole im Vakuum fraktioniert.

3. Ausführungsform des durch Anspruch 2 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des sauren Esters zweibasischer organischer Säuren die neutralen Ester zweibasischer und einbasischer organischer Säuren zur Isolierung der Alkohole benutzt, die erhaltenen Ester durch Destillation mit Wasserdampf oder durch fraktionierte Destillation im Vakuum reinigt und die daraus abgeschiedenen alkoholischen Anteile nach 2. weiterbehandelt.

No. 173240. (K. 28927.) KL. 12o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Sandelöl.

Vom 11. Februar 1905.

Ausgelegt den 2. November 1905. — Erteilt den 3. Juni 1906.

Das Sandelöl und die bis jetzt daraus dargestellten Präparate, wie z. B. das reine Santalol, welche zur Behandlung von Blasenkrankheiten viel angewendet werden, haben

den Nachteil, daß sie nicht nur einen sehr unangenehmen Geschmack haben, sondern auch den Magen und andere innere Organe reizen. Das gleiche gilt von dem schon be-

kannten Acetylderivat sowie in noch höherem Grade von dem ebenfalls bekannten sauren Phthalsäureester des Santalols.

Es wurde nun gefunden, daß man dem Sandelöl die nachteiligen Wirkungen nehmen kann, wenn man es in die neutralen Ester der einbasischen, aromatischen Säuren, wie Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure, sowie der Kohlensäure überführt.

Diese Ester haben im reinen Zustande im Gegensatz zur Acetylverbindung nur einen schwach öligen, nicht kratzenden Geschmack, so daß sie auch empfindlichen Patienten in Form von Tropfen gegeben werden können, ohne daß die Darreichung in Kapseln wie beim gewöhnlichen Oleum Santali und seinen bisher bekannten Präparaten nötig wäre. Auch reizen diese Ester die inneren Organe nicht. Dieser Unterschied beruht hauptsächlich auf der schwereren Spaltbarkeit der höher molekularen Ester, welche von Speichel und Magensaft nicht angegriffen werden, während der Acetylester zersetzt wird.

Die Darstellung dieser Ester geschieht nach den bekannten Acylierungsmethoden, wie z. B. durch Einwirkung der Säureanhydride, der Chloride oder Ester der Säuren.

Beispiel 1.

Darstellung des Benzoesäureesters.

a) Mittelst Benzoesäureanhydrid.

1 kg Oleum Santali wird mit der gleichen Menge oder einem geringen Überschuß von Benzoesäureanhydrid vier Stunden lang auf eine Temperatur von etwa 110° erhitzt. Die gebildete Benzoesäure wird durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Zur weiteren Reinigung des entstandenen Benzoylsantelöles kann man es z. B. der Destillation im Vakuum unterwerfen. Die Hauptmasse des Präparates geht unter 15 mm Druck bei 236 bis 238° über.

Anstatt dieser Vakuumdestillation kann man aber noch einfacher eine Dampfdestillation anwenden, wobei die nicht benzoilylierten Bestandteile des Sandelöles in das Destillat übergehen, während Benzoylsantalol zurückbleibt.

b) Mittelst Benzoylchlorid.

1 kg Oleum Santali wird in 5 l Chloroform gelöst unter Zugabe von 1 kg wasserfreiem Pyridin. Zur Lösung gibt man allmählich 1 kg Benzoylchlorid, wodurch die Temperatur der Mischung sich von selbst erhöht. Man reinigt die Reaktionsflüssigkeit durch Schütteln mit Wasser, Salzsäure und

Natronlauge, vertreibt das Chloroform und verfährt im übrigen wie oben angegeben.

Das benzoilylierte Sandelöl hat ein spezifisches Gewicht von 1,047 bei 15° und gibt, mit alkoholischem Kali zersetzt, etwa 35 pCt Benzoesäure.

Beispiel 2.

Darstellung des Salicylsäureesters.

1 kg Oleum Santali oder reines Santalol wird mit der gleichen Menge Salol und unter Zugabe von wenig Ätznatron, zweckmäßig unter Anwendung von vermindertem Druck, so lange auf 100 bis 200° erhitzt, bis die Abspaltung des Phenols beendet ist. Aus dem Rückstande wird in analoger Weise wie in Beispiel 1 das reine Salicylsantalol gewonnen.

Die Ausbeute ist quantitativ.

10 g des Präparates lieferten, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, 3,85 g Salicylsäure (berechnet: 4,0) und 6 g Santalol. Im Vakuum von 20 mm Druck siedet das Salicylsantalol unter teilweiser Zersetzung bei etwa 250 bis 260°. Das spezifische Gewicht ist 1,07.

Beispiel 3.

Darstellung des Äthylkarbonates.

1½ kg Oleum Santali werden mit 1 kg wasserfreiem Pyridin in Chloroform gelöst und allmählich unter Einhaltung einer Temperatur von etwa 15° C mit 1 kg Chlorkohlensäureester versetzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen, das Chloroform verdunstet, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptmasse siedet unter 25 mm Druck bei etwa 180 bis 185°. Das spezifische Gewicht des erhaltenen Präparates beträgt 1,010 bei 15°, das des Ausgangsmaterials 0,976. Mit alkoholischem Kali schwach erwärmt, scheidet das Präparat alsbald einen dicken Niederschlag von kohlensaurem Kali aus.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Sandelöl in Gegenwart von Pyridin erhält man den entsprechenden neutralen Kohlensäureester.

In der gleichen Weise wie in den angeführten Beispielen kann man auch durch Benützung anderer Acylierungsmittel, wie z. B. Zimtsäurechlorid, Verbindungen des Sandelöles erhalten, welche dem genannten Zweck genügen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Sandelöl, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Sandelöl mit Kohlensäureestern, Phosgen oder Anhydriden, Chloriden oder Estern der einbasischen aromatischen Säuren in Umsetzung bringt.

E. P. 17511 vom 30. August 1905 (Konvention vom 10. Februar 1905).

No. 187254. (K. 30825.) KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Sandelöl.

Zusatz zum Patente 173240 vom 11. Februar 1905.

Vom 5. Dezember 1905.

Ausgelegt den 14. März 1907. — Erteilt den 3. Juni 1907.

Das durch Patent 173240¹² geschützte Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Sandelöl durch Umsetzung von Sandelöl mit Säureestern läßt sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur ausführen, wenn man zur Reaktionsmasse einen Zusatz eines katalytischen Mittels macht. Als Katalysatoren sind z. B. alle esterspaltenden Mittel, wie Alkali- und Erdalkalimetalle, deren Hydroxylverbindungen, Alkoholate, Phenolate usw., geeignet. Da die Umsetzungstemperatur hierdurch stark herabgesetzt wird, so verläuft die Reaktion glatter und ohne Nebenzersetzung.

Beispiel:

200 g Sandelöl werden mit 100 g Phenolkarbonat unter Zugabe von 2 g pulverisiertem Ätznatron oder Ätzkalk — am besten unter vermindertem Druck — erhitzt. Wenn die Masse eine Temperatur von 140° erreicht hat, beginnt die Austreibung des Phenols und ist bei etwa 175° beendet. Der Rückstand, welcher eine hellgelbe Farbe besitzt, besteht nach Entfernung der geringen Menge des gebildeten Natron- oder Kalksalzes aus fast ganz reinem Santalolkarbonat, das eventuell

durch Destillation mit Wasserdampf noch weiter gereinigt werden kann.

Bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge wurden aus 25 g Santalolkarbonat 5,2 (berechnet: 5,7) g Natriumkarbonat erhalten.

Statt des in dem genannten Beispiel angeführten Kohlensäureesters können auch die Ester von einbasischen aromatischen Säuren, wie Zimtsäure, Salicylsäure usw., verwendet werden.

Die Methode spielt besonders bei solchen Säuren eine Rolle, deren Anhydride nicht bekannt oder schwer zugänglich sind.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 173240¹² geschützten Verfahrens zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Sandelöl, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung des Sandelöles mit neutralen Säureestern geringe Mengen eines esterspaltenden Mittels, wie Alkalimetall, Ätzalkali, Natriumalkoholat usw., hinzufügt.

E. P. 20586 vom 17. November 1906.

No. 182627. (C. 14360.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Santalolestern.

Vom 13. Februar 1906.

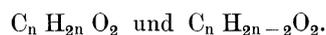
Ausgelegt den 19. November 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Das durch Patent 173240 geschützte Verfahren zur Herstellung von neutralen Estern aus Sandelöl ist dadurch gekennzeichnet, daß man Sandelöl mit Kohlensäureestern, Phosgen

oder Anhydriden, Chloriden oder Estern der einbasischen aromatischen Säuren in Umsetzung bringt. Die so hergestellten Ester haben den unangenehmen Geschmack und die Reizwirkung

des Sandelholzöles und des reinen Santalols nicht mehr im Gegensatz zu dem schon bekannten Essigsäureester des Santalols.

Es wurde nun gefunden, daß nur die Santalolester der niederen Fettsäuren den unangenehmen Geschmack und die Reizwirkung des Sandelholzöles noch besitzen, daß man dagegen das Santalol von diesen unangenehmen Nebenwirkungen befreien kann durch Überführung in die Ester der höheren Fettsäuren, von Valeriansäure aufwärts, der allgemeinen Formel



Beispiel 1.

Santalol-Stearinat.

Stearinsäurechlorid, hergestellt aus 44 Teilen Stearinsäure, wird mit 35 Teilen Santalol gemischt. Es tritt Erwärmung und reichliche Abspaltung von Salzsäure ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Reaktionsprodukt mehrere Male mit heißem, 85 prozentigem Alkohol umgelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Öl auf dem Wasserbade getrocknet und filtriert.

Das so erhaltene Santalol-Stearinat bildet ein gelbliches, klares Öl, welches geruch- und geschmacklos ist und auf Lackmus neutral reagiert.

Beispiel 2.

Santalol-Valerianat.

24 Teile Isovaleriansäurechlorid werden mit 44 Teilen Santalol gemischt. Es tritt Selbsterwärmung und Abspaltung von Salzsäure ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das Endprodukt mit Wasser, darauf mit Sodalösung und dann wieder mit Wasser gut gewaschen. Das Produkt wird

zuletzt mit 85 prozentigem Alkohol mehrere Male gewaschen und getrocknet. Es bildet ein klares helles Öl.

Beispiel 3.

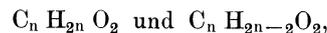
Zu 22 Teilen Santalol werden nach und nach, am besten unter Wasserkühlung, 30 g Ölsäurechlorid gegeben. Es findet beim Schütteln eine stetige Salzsäureentwicklung statt unter Erwärmung des Gemisches. Die Reaktion kann auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Das entstandene Santalololeinat wird durch mehrfaches Umlösen mit heißem 85 prozentigem Alkohol von freiem Santalol und freier Ölsäure befreit und bildet ein helles, klares Öl von neutraler Reaktion.

Man kann in den obigen Beispielen auch Verdünnungsmittel und Kondensationsmittel, z. B. Pyridin, anwenden.

Die Umwandlung des Santalols in die höheren Fettsäureester gelingt auch nach den übrigen bekannten Esterherstellungsmethoden, z. B. mittelst der Säureanhydride oder durch Umsetzung mit Säureestern anderer Hydroxylprodukte, die durch Santalol verdrängt werden. Die hergestellten Ester dienen als Arzneistoffe, welche durch ihre Verwandtschaft mit den Fetten der Resorption besonders zugänglich sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Santalolestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Santalol in der für die Darstellung von Estern üblichen Weise in die Ester der höheren Fettsäuren



worin „n“ 5 oder eine höhere Zahl bedeutet, überführt.

No. 192036. (R. 24264.) KL. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Sandelöl oder Santalol.

Vom 29. März 1907.

Ausgelegt den 11. Juli 1907. Erteilt den 14. Oktober 1907.

Das therapeutisch viel benutzte Sandelöl kann wegen seines unangenehmen, kratzenden Geschmackes und seines eigentümlichen, sehr lange anhaftenden Geruches nur in Kapseln genommen werden; auch übt es zuweilen auf die inneren Organe Reizwirkungen aus. Die

Beseitigung dieser Übelstände hat man zum Teil durch Reindarstellung des alkoholischen Bestandteiles des Öles, des Santalols (Patentschrift 110485), namentlich aber durch Veresterung des Santalols mit Kohlensäure oder organischen Säuren, z. B. Salicylsäure (Patent-

schrift 173240), versucht. Alle diese Verbindungen sind ölige Flüssigkeiten, die noch mehr oder weniger den Geruch und Geschmack des Sandelöles besitzen. Es wurde nun gefunden, daß das Sandelöl bzw. Santalol durch Behandlung mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure leicht und in fast quantitativer Ausbeute in ein festes, geschmackloses und schwach aromatisch riechendes Produkt übergeführt werden kann. Läßt man unter Kühlen mit Eis und Rühren Sandelöl oder Santalol in Schwefelsäure einfließen, so entsteht unter Freiwerden von etwas schwefliger Säure eine tiefrote Lösung. Wird diese auf Eis gegossen, so scheidet sich eine weiche, flockige, schwach rötlich gefärbte Masse aus, die durch Filtration, leichter durch Aufnehmen

mit Äther oder einem ähnlichen Lösungsmittel von dem sauren Wasser getrennt wird und beim Verjagen des Lösungsmittels zunächst als gelblicher Firnis zurückbleibt. Beim Trocknen, am besten im Vakuum, erstarrt dieser bald und läßt sich alsdann zu einem gelblichen Pulver zerreiben. Das Produkt soll in der Therapie Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Sandelöl oder Santalol, darin bestehend, daß Sandelöl oder Santalol mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure behandelt wird.

No. 183185. (L. 19431.) KL. 12o. R. A. LINGNER IN DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaiva-Balsam.

Vom 3. April 1904.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905. — Erteilt den 18. Februar 1907.

Der Copaiva-Balsam wird schon seit langer Zeit zu medizinischen Zwecken und in der Technik benutzt und bildet ein Gemenge von sauren harzartigen Körpern mit wechselnden Mengen ätherischer Öle. Der Gehalt des Balsams an ätherischen Ölen schwankt in ziemlich weiten Grenzen, und zwar zwischen 40 und 80 pCt, so daß seine arzneiliche Wirksamkeit, die von dem Gehalt an ätherischen Ölen nicht minder als von dem an harzartigen Körpern abhängt, unsicher und wechselnd ist. Auch die Verwendung des Balsams in der Technik, z. B. als Zusatz zu Lacken und Firnissen, leidet unter dieser wechselnden Zusammensetzung.

Das nachstehend beschriebene Verfahren bezweckt nun, die in dem Copaiva-Balsam vorhandenen ätherischen Öle, die zwar seine antiseptische Wirkung bedingen, aber erfahrungsgemäß häufig Reizerscheinungen hervorrufen, zu entfernen und aus dem Copaiva-Balsam, namentlich aus den in ihm enthaltenen Harzen Verbindungen zu erhalten, welche antiseptisch wirken, aber die Unannehmlichkeiten des Copaiva-Balsams nicht besitzen. Man erhält nach dem vorliegenden Verfahren ein Körpergemisch oder einen Körper, der neben den spezifischen Eigenschaften des Copaiva-Harzes auch antiseptische Eigenschaften besitzt und in dieser Beziehung dem Copaiva-Balsam gleicht, dabei aber eine wesentlich gleichmäßigere und weniger wechselnde Zusammensetzung zeigt als dieser, so daß eine genauere Dosierung

möglich ist und die beabsichtigte Wirkung sicher und ohne lästige Nebenerscheinungen eintritt.

Ein Maracaibo-Balsam von der Verseifungszahl 107,8 mit einem Harzgehalt von 50,9 pCt gab nach dem vorliegenden Verfahren ein Kondensationsprodukt von der Verseifungszahl 172,2 und einem Harzgehalt von 81,3 pCt. Ein Para-Balsam von der Verseifungszahl 52,36 und einem Harzgehalt von 24,3 pCt lieferte nach dem vorliegenden Verfahren ein Kondensationsprodukt von der Verseifungszahl 177,8 und einem Harzgehalt von 84 pCt. Die Eigenschaften des Kondensationsproduktes sind also auch bei Anwendung sehr verschiedener Sorten von Copaiva-Balsam konstant.

Durch das vorliegende Verfahren gelingt es auch, den Copaiva-Balsam, der sonst dicke, ölige Konsistenz besitzt, in eine feste Pulverform überzuführen, wodurch weitere Vorteile, die sich auch bei der technischen Anwendung des Präparates ergeben, erreicht werden.

Das vorliegende Verfahren besteht in der Behandlung des Copaiva-Balsams oder auch der daraus isolierten Harze mit Formaldehyd, am besten in Gegenwart von Kondensationsmitteln. Die entstehenden festen Kondensationsprodukte können aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden. Zur Ausführung des Verfahrens kann man folgendermaßen verfahren:

Man löst Copaiva-Balsam oder das Harz des Copaiva-Balsams in einem entsprechend indifferenten Lösungsmittel, wie Petroläther,

Benzin usw., gibt dazu wäßrige Formaldehydlösung in etwas größerer Menge, als den vorhandenen sauren Bestandteilen entspricht, und läßt nun saure Kondensationsmittel, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., mit und ohne Erwärmung darauf wirken. Die anfangs hellbraune, emulsionsartige Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkelbraun bis grün-schwarz und scheidet je nach der Menge des angewandten Kondensationsmittels einen mehr oder weniger bedeutenden Niederschlag ab. Hat die Einwirkung genügend lange Zeit gedauert, so daß eine Veränderung der Masse nicht mehr sichtbar ist, so neutralisiert man zunächst die als Kondensationsmittel zugesetzte Säure, z. B. mit Hilfe von Natriumkarbonat, trennt die wäßrige, farblose Lösung des gebildeten Natriumsalzes ab und setzt nun einen ursprünglich im Balsam vorhanden gewesenen sauren Bestandteilen äquivalente Menge kaustischer Lauge zu, sorgt für eine innige Mischung und verdünnt dann mit Wasser. Nach einiger Zeit bilden sich zwei Schichten; die wäßrige Schicht, welche die erhaltenen Reaktionsprodukte in alkalischer Lösung enthält, trennt man von der obenauf schwimmenden Lösung der terpenartigen Körper in Petroläther, Benzin usw. und versetzt sie mit einem nicht zu großen Überschuß verdünnter Säure. Dabei verwandelt sich die tiefbraun gefärbte alkalische Lösung in eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, in der die gebildeten Reaktionsprodukte als hellbraune Flocken verteilt sind und sich allmählich auf der Oberfläche abscheiden. Man trennt sie von der untenstehenden Flüssigkeit, wäscht sie vollkommen mit Wasser aus, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt, und trocknet schließlich bei möglichst niedriger Temperatur. Man erhält so ein lockeres, krümeliges Pulver von hellbrauner Farbe ohne Geruch und Geschmack, löslich in hochprozentigem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Eisessig und Ölsäure, desgleichen in verdünnten Lösungen von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Es löst sich dagegen nicht in Wasser, verdünntem Alkohol, Äther, Benzin, Petroläther, Glycerin, Mineralsäuren konzentrierten Lösungen kaustischer und kohlen-saurer Alkalien, fetten und ätherischen Ölen. Beim Erwärmen für sich oder mit Laugen bzw. Säuren wird das Präparat zersetzt und Formaldehyd abgespalten.

Die Abscheidung des ätherischen Öles kann außer durch Benzin auch durch Verjagen des Öles im Wasserbade oder durch Destillation mit Wasserdampf stattfinden. Man verarbeitet dann den Rückstand nach dem unten angegebenen Beispiel 2.

Beispiel 1.

1 kg Copaiva-Balsam (Sorte Maracaibo), dessen Säurezahl 94,08 beträgt, wird in 1 kg Benzin gelöst und mit 200 g 40 prozentiger Formaldehydlösung versetzt, gut durchgeschüttelt, mit Salzsäuregas gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Dann neutralisiert man die freie Säure mit Soda und zieht nach der Trennung der Schichten die untere wäßrige Salzlösung ab. Zu dem Rest setzt man 0,5 kg 20 prozentige Kalilauge, mischt gut durch, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und läßt dann 24 Stunden stehen. Alsdann setzt man Wasser zu, bis die Flüssigkeit klar erscheint, wartet die Trennung der Schichten ab, scheidet dann die Benzinschicht von der klaren, braunen Lauge und zersetzt diese unter stärkerem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß. Die schließlich auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidenden hellbraunen Flocken sammelt man auf einem Filtertuch, wäscht sie sorgfältig aus und trocknet sie alsdann bei möglichst niedriger Temperatur. Man erhält so etwa 600 bis 620 g eines lockeren, krümeligen Pulvers von hellbrauner Farbe und den oben angegebenen Eigenschaften, welches bei Behandlung mit Säuren oder Laugen sowie beim Erhitzen für sich Formaldehyd abspaltet.

Beispiel 2.

1 kg Copaiva-Harz, dessen Säurezahl 145,6 beträgt, wird in etwa 2 kg Benzin gelöst, mit 300 g Formaldehydlösung versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt zwei Tage wohlverschlossen stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die freie Säure mit Soda neutralisiert und nach der Trennung der Schichten die untere wäßrige Salzlösung abgezogen. Zu der Benzinlösung wird 1 kg 20 prozentiger Lauge zugesetzt, die Masse gut durchgeschüttelt und mit 1 kg Wasser verdünnt einige Zeit stehen gelassen. Alsdann setzt man noch so viel Wasser hinzu, bis die untere Flüssigkeit klar erscheint, zieht die obenauf schwimmende Benzinschicht ab und zersetzt die wäßrige Lösung unter starkem Umrühren durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß. Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der, falls er noch etwas klebrig erscheint, noch einmal in verdünnter Lauge gelöst und wiederum mit verdünnter Säure ausgefällt werden kann. Nach dem Trocknen dieses Niederschlages, das bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen soll, erhält man etwa 920 g eines leichten, geruchlosen, hellbraunen Pulvers von denselben Eigenschaften, wie sie das aus dem Balsam gewonnene Präparat zeigt.

Es ist zwar bereits bekannt, Holzteer durch Kondensation mit Formaldehyd in ein festes, antiseptisch wirkendes Präparat überzuführen (vergl. die britische Patentschrift 2377/1903); dieses Produkt hat aber nicht die therapeutischen und technischen Eigenschaften des Copaiva-Balsampräparates.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaivabalsam, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Copaivabalsam oder die aus dem Balsam gewonnenen Harze bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

No. 167170. (K. 27448.) Kl. 12o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam.

Vom 29. Mai 1904.

Ausgelegt den 11. September 1905. — Erteilt den 27. November 1905.

Der therapeutisch viel angewendete Copaivabalsam hat bekanntlich den Nachteil, daß er die Verdauungswege je nach der individuellen Empfindlichkeit mehr oder weniger leicht reizt und Beschwerden erzeugt, so daß in vielen Fällen von seiner weiteren Anwendung abgesehen werden muß. Diese Reizwirkung des Balsams hängt mit seinem hohen Gehalt an Harzsäuren zusammen, welche sowohl eine stärkere Heilwirkung als auch eine stärkere Reizwirkung haben als das ätherische Öl; in chemischer Beziehung sind diese hauptsächlich amorphen Harze bis jetzt noch wenig untersucht (s. Beilstein, 3. Auflage, Bd. III, S. 554. Die von Tschirch und Keto aus dem Balsam isolierte kristallinische Illurinsäure ist nur in so geringen Mengen vorhanden, daß sie praktisch nicht in Frage kommt).

Es wurde nun gefunden, daß die Reizwirkung des Balsams bzw. seiner Harzsäuren dadurch beseitigt werden kann, daß diese chemisch an andere Substanzen gebunden werden, die sich im Organismus erst allmählich wieder abspalten, so daß die stark wirkenden Harzsäuren in den Harnorganen zwar voll zur Wirkung gelangen können, ohne aber zuvor den Verdauungstraktus belästigt zu haben. Als geeignete Verfahren haben sich die Acylierung und die Esterifizierung des Balsams bzw. seiner Säuren erwiesen. Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß die Harzsäuren sich durch Acylierungsmittel sehr leicht in alkaliunlösliche, indifferente Substanzen überführen lassen. Hierdurch unterscheiden sich diese Harzsäuren auch von der oben erwähnten Illurinsäure, da diese nicht acyliert werden konnte (s. „Archiv der Pharmazie“, 239, S. 572).

Es wurde eine Reihe der verschiedensten Acylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester, Benzoesäurechlorid und -anhydrid, Cinnamylchlorid, Kamphersäureanhydrid und andere, auf Balsam

oder die isolierten Harzsäuren einwirken gelassen, immer mit dem gleichen Ergebnis, daß dadurch neutrale Produkte erhalten wurden, die bei innerlicher Darreichung gut vertragen wurden und die besondere Heilwirkung des Balsams zeigten.

Außer durch Acylierung erhält man auch durch Esterifizierung der Harzsäuren neutralen Balsam, welcher zur innerlichen Verabreichung geeignet ist.

Beispiel 1.

3 Teile Copaivabalsam bzw. 1 Teil der in Form der Harzseifen extrahierbaren oder bei der Destillation als Rückstand bleibenden Harzsäuren werden mit 1 Teil Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Essigsäure wird entweder im Vakuum abdestilliert oder durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt. Das erhaltene Produkt stellt eine sirupöse Masse dar von der Konsistenz und dem Aussehen des Copaivabalsams. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin leicht löslich. Verdünnte Alkali- oder Sodalösung vermag im Gegensatz zum ursprünglichen Balsam aus dem Produkt nichts zu extrahieren, es sind also keine freien Harzsäuren mehr darin enthalten. Beim Kochen mit Alkohol und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure tritt Geruch nach Essigester auf. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,984 bestimmt, es ist je nach Verschiedenheit des benutzten Balsams entsprechenden Schwankungen unterworfen.

Beispiel 2.

2 Teile Balsam werden in Äther gelöst, mit 1 Teil Pyridinbasen vermischt und nun langsam und unter Kühlung mit 1 Teil Chlorkohlensäureester versetzt, wobei sich salzsaures Pyridin abscheidet.

Man wäscht die ätherische Lösung nun hintereinander mit Wasser, Salzsäure, Soda und wieder mit Wasser, entwässert die Ätherlösung und gewinnt den neutralen Balsam durch Abtreiben des Äthers.

Das erhaltene Produkt ist dem Aussehen nach vom ursprünglichen Balsam kaum zu unterscheiden und besitzt annähernd die gleiche Konsistenz und Farbe. Es ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in verdünnten Alkalien aber ist es unlöslich. Bei längerem Aufbewahren, besonders in der Wärme, ist eine geringe Abspaltung von Kohlensäure zu bemerken.

Beispiel 3.

4 Teile Copaivaharzsäure oder 10 Teile Balsam werden mit 5 Teilen Benzoesäureanhydrid einige Stunden lang bei etwa 110° oder entsprechend längere Zeit bei geringeren Wärmegraden behandelt. Nach vollendeter Reaktion löst man die Masse in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Äther, auf und entfernt die gebildete Benzoesäure mittelst Alkali. Die ätherische Lösung wird entwässert und der Äther abgetrieben, wodurch man das benzoyleierte Produkt erhält. Das erhaltene Benzoylharz ist eine bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssige Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Alkalien unlöslich ist. Die Bestimmung der gebundenen Benzoesäure ergab einen Gehalt von etwa 35 pCt.

Unterwirft man den unveränderten Copaivabalsam anstatt der Harzsäure der Benzoylierung,

so erhält man ein Produkt, welches bei der Verseifungsanalyse etwa 17 pCt Benzoesäure liefert.

Das Benzoesäureanhydrid kann auch durch andere Benzoylierungsmittel, wie Benzoylchlorid und Natronlauge ersetzt werden.

Beispiel 4.

2 Teile Balsam werden in 6 Teilen Äther gelöst und mit 2 Teilen 15 prozentiger Natronlauge geschüttelt. Die sich bildende Harzseife bleibt im Äther gelöst, man trennt die wäßrige Schicht ab, entwässert die ätherische Lösung und vermischt sie alsdann mit einem Teil Dimethylsulfat. Nach Vollendung der Umsetzung wäscht man die Lösung mit Alkalilauge und Wasser, entwässert sie und verjagt den Äther. Der Rückstand stellt den methylierten Balsam dar.

Der methylierte Balsam ist ein rotbraunes, dünnflüssiges, in Äther, Alkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Öl. Eine Probe hatte das spezifische Gewicht 0,988.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam; darin bestehend, daß man den Balsam als solchen oder die daraus isolierten, von Illurinsäure verschiedenen verseifbaren Harzbestandteile mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelt.

No. 164884. (H. 34187.) Kl. 12 o. F. HENSCHKE IN MÜNCHENBERG, MARK.

Verfahren zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung.

Vom 20. November 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Es ist bereits bekannt, Eucalyptol mit verschiedenen organischen Verbindungen zu vereinigen; es sind Additionsprodukte aus Eucalyptol und Brom, Naphthol, Jodol, Phenolen usw. hergestellt worden (vergl. Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Öle [1899], Seite 241, und Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Ergänzungsband III, [1904], Seite 340). Dagegen ist ein Kondensationsprodukt aus Eucalyptol und Formaldehyd, welches den Formaldehyd teilweise labil gebunden enthält, noch nicht hergestellt worden.

Auch mit verschiedenen Verbindungen der Terpenreihe ist der Formaldehyd bereits kondensiert worden, beispielsweise mit Pinen. Diese Formaldehydverbindungen haben nicht die Eigenschaft, den Formaldehyd leicht abzuspalten; sie werden in der Weise hergestellt, daß man die alkoholische Lösung der Terpene mit der berechneten Menge Paraformaldehyd 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170 bis 175° C erhitzt.

Nach der Patentschrift 148944, Kl. 12, wird eine Verbindung des Santalols und des Formaldehyds in der Weise hergestellt, daß

man 1 Teil Santalol mit 3 Teilen 40 prozentiger Formaldehydlösung und 3 Teilen offizineller Salzsäure kocht.

Es ließ sich nicht ohne weiteres voraussehen, daß diese Reaktion des Formaldehyds auch für das Eucalyptol zutreffend war. Die Versuche haben aber ergeben, daß nach vorliegendem Verfahren sich der Formaldehyd mit dem Eucalyptol zu einer neuen chemischen Verbindung vereinigt, welche leicht Formaldehyd abspaltet. Ein neuer technischer Effekt gegenüber der Santalolformaldehydverbindung liegt insofern vor, als letztere nur als Antiseptikum für die Harnorgane Verwendung finden kann, während die Eucalyptolformaldehydverbindung neben der Desinfektionswirkung eine andere physiologische Wirkung hat, so daß sie als dermatologisches Heilmittel mit guten Erfolgen angewendet wird.

Das Verfahren vorliegender Erfindung besteht darin, daß man eine Mischung von Eucalyptol und Formaldehyd unter Zusatz eines Kondensationsmittels erwärmt. Als Kondensationsmittel werden am besten Laugen oder Säuren verwendet.

Nachdem man das Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Wasser von Lauge bzw. Säure und Formaldehyd vollständig befreit hat, erhält man eine Flüssigkeit, welche die Eigenschaft besitzt, im warmen Wasser Formaldehyd abzuspalten.

Das Vorliegen einer labilen Formaldehydverbindung wurde aus folgenden Versuchen gefolgert:

1. Einige Tropfen des Präparates wurden mit kaltem Wasser geschüttelt, und darauf wurde fuchsinschweflige Säure zugesetzt; es trat keine Rotfärbung ein. Freier Formaldehyd war also nicht vorhanden.

Derselbe Versuch wurde mit kochendem Wasser angestellt. Nach dem Erkalten wurde dasselbe Reagens zugesetzt; es trat sehr bald eine starke Rotfärbung ein, die durch die Entwicklung von Formaldehyd bewirkt wird.

2. Einige Tropfen des Produktes wurden mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gekocht; es erschien bald ein Silberspiegel.

Was die Konstitution der Eucalyptolformaldehydverbindung anbetrifft, so wirkt der Formaldehyd auf das Eucalyptol höchstwahrscheinlich in der Weise, daß eine aldolartige Anlagerung stattfindet, so daß CH_2O mit einem H-Atome des Eucalyptols die Alkoholgruppe bildet. Dieser Alkohol enthält, da der Formaldehyd im Überschuß angewendet worden ist, außerdem Formaldehyd noch labil gebunden, der sich leicht abspalten läßt.

Beispiel:

100 g Eucalyptol, 50 g Trioxymethylen und 20 g Kalilauge 40° Bé. werden einige Stunden unter häufigem Umschütteln auf 100° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt mit 500 g Äther gemischt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung des freien Formaldehyds und der Lauge mit Wasser ausgeschüttelt, darauf läßt man den Äther verdunsten. An Stelle der Kalilauge können auch andere Kondensationsmittel, wie Natronlauge, Salzsäure, Schwefelsäure usw., in demselben Gewichtsverhältnisse verwendet werden. Trioxymethylen kann auch durch gasförmigen Formaldehyd oder die entsprechende Menge wäßriger Formaldehydlösungen ersetzt werden. Auch in der Kälte vereinigt sich der Formaldehyd unter den angegebenen Bedingungen mit dem Eucalyptol, es ist dann allerdings eine wesentlich längere Zeit bis zur Beendigung der Reaktion erforderlich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer Eucalyptolformaldehydverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Eucalyptol Formaldehyd unter Zusatz eines Kondensationsmittels einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG L. 21847. KL. 12q.

DR. ARTHUR LIEBRECHT IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung des Lithium- und Calciumsalzes der Acetylsalizylsäure.

Vom 30. November 1905.

Ausgelegt den 6. August 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung des Lithium- und Calciumsalzes der Acetylsalizylsäure, darin bestehend, daß man Acetylsalizylsäure mit den Oxyden, Oxyhydraten oder Alkoholaten

des Lithiums oder Calciums bei Gegenwart von Äther behandelt oder indem man eine Lösung der Alkalisalze der Acetylsalizylsäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit einem Calciumsalz umsetzt.

No. 177054. (K. 30152.) Kl. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Acetylsalizylamid aus Salizylamid durch Acetylieren.

Vom 12. August 1905.

Erloschen Dezember 1907.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Läßt man auf Salizylamid Essigsäureanhydrid einwirken, so erhält man ein komplexes Reaktionsgemisch, in welchem neben undefinierbaren Produkten auch Salizylide und nur wenig Acetylsalizylamid enthalten ist. Ebenso ungünstig verläuft die Reaktion, wenn man das Essigsäureanhydrid auf Salizylamid in wäßriger Suspension einwirken läßt. Auch wenn man Acetylchlorid als Acetylierungsmittel benutzt, wird kein einheitlicher Reaktionsverlauf erzielt. Ein durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salizylamid dargestelltes Acetylsalizylamid wird in der Literatur als eine bei 135° schmelzende Verbindung beschrieben, während die reine Verbindung bei 143 bis 144° schmilzt (Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie Bd. 36, S. 457). Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß eine ausgezeichnete Ausbeute an Acetylsalizylamid erhalten wird, wenn man auf das Salizylamid in essigsaurer Lösung bezw. Suspension Essigsäureanhydrid einwirken läßt.

Beispiel:

50 kg Salizylamid werden mit 30 kg Essigsäure von 100 pCt verteilt mit 45 kg Essigsäureanhydrid versetzt und 5 bis 6 Stunden auf etwa 80 bis 90° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Acetylsalizylamid aus. Es wird abgesaugt und aus einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, umgelöst. Es scheidet sich in Form schöner weißer Kristalle aus, die bei 143 bis 144° C schmelzen. Das Acetylsalizylamid ist in Essigsäure, Alkohol, Benzol leicht, in Äther etwas schwieriger löslich, es soll als therapeutisches Mittel Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acetylsalizylamid aus Salizylamid durch Acetylieren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salizylamid in Gegenwart von Essigsäure Essigsäureanhydrid einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG V. 5778. Kl. 12 q.
VALENTINER & SCHWARZ IN LEIPZIG-PLAGWITZ.

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäuremethylenacetat.

Vom 16. Juli 1904.

Ausgelegt den 18. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäuremethylenacetat, darin bestehend, daß man Acetylsalizylsäure mit Formaldehyd ohne Kondensationsmittel erwärmt.

Fr. P. 350623 vom 9. Januar 1905. A. P. 811884 vom 12. Mai 1905.

PATENTANMELDUNG V. 3380. KL. 12q.
VALENTINER & SCHWARZ IN LEIPZIG-PLAGWITZ.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Acetylsalizylsäure mit Acetaldehyd, Isovaleraldehyd oder Chloral.

Vom 24. Januar 1906.

Ausgelegt den 20. Juni 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Acetylsalizylsäure mit Acetaldehyd, Isovaleraldehyd oder Chloral, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von

Acetsalizylsäure und des betreffenden Aldehyds, ohne Zusatz von Wasser und ohne Anwendung eines Kondensationsmittels bei etwa 150° aufeinander einwirken läßt.

No. 169247. (H. 34588.) KL. 12q. F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalizylsäure.

Vom 27. Januar 1905.

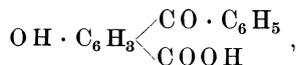
Ausgelegt den 10. August 1905. — Erteilt den 12. Februar 1906.

Gerhardt hat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf salizylsaurer Natrium einen Körper von der Formel



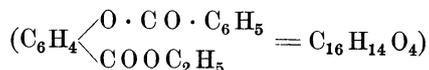
erhalten (Ann. der Chemie, Bd. 87 [1883], S. 161), welchen er als eine biegsame, schmierige, schwer zu reinigende Masse beschreibt, die durch Kochen mit Wasser leicht in Benzoesäure und Salizylsäure gespalten wird.

Limpricht dagegen berichtet (Ann. d. Chemie, Bd. 290 [1896], S. 164) über eine Verbindung von der Formel



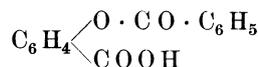
die er Benzoylsalizylsäure nennt, die aber die Benzoylgruppe im Benzolkern und daher eine nicht veresterte Hydroxylgruppe enthält.

Einen Ester der Benzoylsalizylsäure hatte Freer (Journal für praktische Chemie N. F., Bd. 47 [1893], S. 243) aus trockenem Natriumsalizylsäureäthyläther dargestellt. Dieser Ester



spaltete sich bei der Verseifung in Benzoesäure und Salizylsäure, so daß es bisher überhaupt noch nicht gelungen ist, freie Benzoylsalizylsäure oder deren Salze darzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man zu der wirklichen Benzoylsalizylsäure



bezw. zu deren Natriumsalz gelangt, wenn man auf Dinatriumsalizylat durch Benzin, Äther oder einem ähnlichen Körper verdünntes Benzoylchlorid in molekularer Menge oder in geringem Überschuß bei Vermeidung höherer Temperatur einwirken läßt.

Beispiel:

Es werden 18,2 kg Dinatriumsalizylat — erhalten aus 2 Molekul Natronhydrat und 1 Molekul Salizylsäure oder aus 1 Molekul Natriumsalizylat und 1 Molekul Natronhydrat mit der nötigen Menge Wasser und Eindampfen zur Trockne — fein gemahlen, mit etwa 20 kg Benzin aufgeschlemmt und mit einer Mischung von 14,1 kg Benzoylchlorid und 20 kg Benzin in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Behälter übergossen, worauf man die anfangs stark eintretende Reaktion, wenn nötig, durch Kühlung mildert. Man gibt alsdann noch etwa 16 kg Benzin hinzu und hält den Rührer etwa 8 Stunden in Bewegung.

Vom Reaktionsprodukte filtriert man das Benzin ab, entfernt durch Nachwaschen mit Benzin etwa vorhandenes unverändertes Benzoylchlorid, trocknet das Reaktionsprodukt und kocht es mit der ungefähr 25fachen Menge Wasser, wobei sich benzoylsalizylsaurer Natrium, salizylsaurer Natrium und Kochsalz lösen. Die erkaltete, wenn nötig, filtrierte Lösung, welche schwach sauer reagiert, wird mit Essigsäure oder einer ähnlich wirkenden Säure ausgefällt. Es scheidet sich beim Umrühren die freie

Benzoylsalizylsäure kristallinisch aus. Die Säure wird, um sie von anhängender Salizylsäure zu befreien, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert oder aus ihrer alkoholischen Lösung mit der genügenden Menge Wasser ausgefällt.

Die Benzoylsalizylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in heißem Wasser, leicht hingegen in Äther, Alkohol, Chloroform, nicht aber in Benzin (Petroleumbenzin). Die aus Alkohol kristallisierte Säure schmilzt bei 132° C. Sie gibt in ihrer wäßrig-weingeistigen Lösung keine Salizylsäurereaktion, wird aber beim Kochen mit Alkalien rasch in Salizylsäure und Benzoesäure gespalten, wobei erstere durch Eisenchlorid nachweisbar ist.

Die Benzoylsalizylsäure soll als solche oder in Form von Salzen, Estern usw. zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoylsalizylsäure, darin bestehend, daß man Dinatriumsalizylat mit der molekularen Menge oder einem geringen Überschuß von durch Benzin, Äther oder dergl. verdünntem Benzoylchlorid behandelt und aus dem erhaltenen benzoylsalizylsauren Natrium die freie Säure zweckmäßig mit Essigsäure abscheidet.

A. P. 799706 vom 26. Mai 1905, Bloch. E. P. 10093 vom 13. Mai 1905.

No. 164128. (F. 18258.) KL. 12 q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäuremonoglykolester.

Vom 3. Dezember 1903.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Bekanntlich wird der Methylester der Salizylsäure (das Gaultheriaöl) vielfach als Mittel gegen rheumatische Erkrankungen verwendet. Seiner allgemeinen Anwendung steht jedoch der für viele Patienten unerträgliche Geruch im Wege.

Es wurde nun gefunden, daß der bisher unbekannt Monoglykolester der Salizylsäure der folgenden Formel:



eine ölige Flüssigkeit darstellt, die analoge therapeutische Eigenschaften aufweist wie das Gaultheriaöl, sich dabei aber von diesem Körper durch eine absolute Geruchlosigkeit und eine etwa 60 mal größere Wasserlöslichkeit auszeichnet, während z. B. der im Patent 119463 beschriebene Benzylester der Salizylsäure in Wasser kaum löslich und deshalb für die direkte Anwendung in der externen Therapie rheumatischer Erkrankungen viel weniger geeignet ist. Speziell bewirkt diese außerordentlich vergrößerte Wasserlöslichkeit ein viel leichteres Eindringen des Produktes in die Gewebe. Vor den zu ähnlichen Zwecken bereits verwendeten Alkoxy-methylestern der Salizylsäure, die immer noch einen, wenn auch erheblich schwächeren Geruch haben wie das Gaultheriaöl, weist das neue Produkt neben der absoluten Geruchlosigkeit und einer wesentlich

größeren Löslichkeit den Vorzug einer hervorragenden Reizlosigkeit auf. Besonders diese letztere Eigenschaft ist von erheblicher Bedeutung, da die erwähnten Alkoxy-methylester, anscheinend deshalb, weil sich bei der Spaltung im Gewebe etwas Formaldehyd entwickelt, bei empfindlicheren Patienten Reizerscheinungen hervorrufen. Gegenüber dem im Patent 126311 beschriebenen Salizylsäuremonoglyzerinester hat der Glykolester den therapeutisch wesentlichen Vorzug, daß er nicht ein fester Körper, sondern ein Öl ist. Infolgedessen kann er direkte Anwendung in der externen Therapie rheumatischer Erkrankungen finden, da er ohne weiteres zum Einreiben und Einpinseln verwendet werden kann, während der erst bei 76° schmelzende Glyzerinester für diese wichtige Indikation ungeeignet ist.

Zur Gewinnung des neuen Esters verfährt man in der Weise, daß man Salizylsäure und Äthylenglykol unter Zusatz von starken Säuren esterifiziert. Um dabei die Bildung des Disalizylsäureesters des Glykols zu vermeiden, ist es vorteilhaft, daß man den Alkohol im Überschuß verwendet.

Beispiel:

1 kg Salizylsäure wird in 2 kg Äthylenglykol gelöst. Zu dieser Lösung werden 75 g Schwefelsäure von 60° Bé. gegeben. Die Mischung wird längere Zeit (etwa 24 bis 36 Stunden) auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten wird mit dem dreifachen Volumen Wasser, mit Äther und so viel Soda-lösung versetzt, daß die Lösung nach gutem Durchschütteln alkalisch reagiert. Der Ester löst sich dabei in dem Äther auf. Die Äther-lösung wird abgetrennt und über frisch ge-glühstem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Die Verbindung geht dabei als farbloses, stark licht-brechendes Öl völlig konstant bei 173° und

15 mm Druck über. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salizyl-säuremonoglykolester, darin bestehend, daß man Salizylsäure und Glykol mit Hilfe starker Säuren esterifiziert.

A. P. 794982 vom 3. November 1904, Hofmann (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.).

No. 173776. (B. 39803.) Kl. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäuremonoglykolester.

Vom 21. April 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 18. Juni 1906.

Es wurde gefunden, daß man den bisher unbekanntenen Salizylsäuremonoester des Glykols von der Formel:



leicht erhalten kann, wenn man salizylsaure Salze auf Äthylenhalogenhydrine einwirken läßt. Der Körper stellt in reinem Zustand eine kristallinische, niedrig schmelzende Substanz dar und soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Durch die Patentschriften 70054, 119463, 137585, 146849 sowie 126311 der Kl. 12 und 12q ist die Darstellung gewisser Ester der Salizylsäure bereits bekannt geworden. Gegenüber den in diesen Literaturstellen beschriebenen Verbindungen besitzt jedoch der neu dargestellte Salizylsäuremonoester des Glykols wesentliche Vorzüge bezüglich der therapeutischen Eigenschaften. Er weist nämlich infolge seines niedrigen Schmelzpunktes den wichtigen Vorteil auf, bereits bei Körpertemperatur in öligen Zustand überzugehen, wodurch er in hervorragender Weise für die unmittelbare Anwendung in der äußerlichen Behandlung rheumatischer Erkrankungen geeignet ist. Ferner

ist er vollständig geruchlos, frei von Reizwirkung und zudem beträchtlich wasserlöslich.

Beispiel:

Ein Gemisch von 75 Teilen salizylsaurem Natron und 45 Teilen Äthylenmonochlorhydrin wird am Rückfußkühler im Ölbad einige Stunden auf 140 bis 150° (Thermometer im Ölbad) erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein öliges Produkt, aus welchem durch Destillation im Vakuum der Salizylsäuremonoglykolester rein erhalten wird; er siedet unter 12 mm Druck bei 169 bis 170°, sein Schmelzpunkt liegt bei 37°. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung violett.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salizyl-säuremonoglykolester, darin bestehend, daß man salizylsaure Salze mit Äthylenhalogenhydrinen behandelt.

E. P. 80 vom 1. Januar 1906.

PATENTANMELDUNG G. 20528. KL. 12q.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung der Methyl- und Äthylester der Salizylglykolsäure.

Vom 4. November 1904.

Ausgelegt den 29. Juni 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Methyl- und Äthylester der Salizylglykolsäure in reiner geruchloser Form, darin bestehend, daß man die durch Erhitzen von Natriumsalicylat mit überschüssigem Chloressigsäure-methyl- bezw. äthylester bei 160 bis 170° erhältlichen Roh-

produkte der Destillation im Vakuum unterwirft.

A. P. 800442, Holzach und Preiswerk (Gesellschaft für chemische Industrie). Der Methyl-ester der Salizylglykolsäure schmilzt bei 29°, der Äthylester bei 39°, Mischungen beider sind flüssig und sollen zu Einreibungen an Stelle von Gaultheriaöl benutzt werden.

No. 184382. (L. 22288.) KL. 12q.

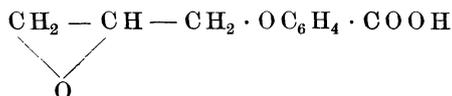
DR. MARTIN LANGE UND DR. CARL SORGER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salizylsäure und den Glycerindichlorhydrinen bezw. Epichlorhydrin.

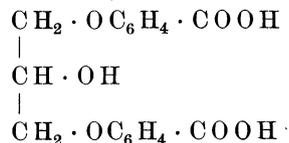
Vom 7. März 1906.

Ausgelegt den 3. Januar 1907. — Erteilt den 25. März 1907.

Dem vorliegenden Verfahren liegt die Beobachtung zugrunde, daß man durch Einwirkung von α - oder β -Glycerindichlorhydrin bezw. von Epichlorhydrin auf die zweibasischen Metallsalze der Salizylsäure ein neues Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 167° C (unkorr.) erhält. Die Analyse und das Verhalten des Körpers deutet auf das Vorliegen des Salizylsäureglyzids der Formel



oder des Disalicylsäureglyzerinäthers der Formel



hin.

Zur Darstellung der neuen Verbindung kann man in der Weise verfahren, daß man die Glycerindichlorhydrine bezw. Epichlorhydrin auf die trockenen, zweibasischen Salze der Salizylsäure einwirken läßt, oder aber die wäßrigen, konzentrierten Lösungen der Salze mit diesen Körpern in Reaktion bringt. Es ist vorteilhaft, zur Erzielung einer guten Ausbeute einen Überschuß an Alkali oder salizylsaurem Natron anzuwenden. Die Reaktion vollzieht sich in der Kälte bei längerem Stehen.

Es war nicht ohne weiteres vorauszusehen, daß die Salizylsäure mit den Chlorhydrinen des Glycerins unter Substitution des H-Atoms der phenolischen Hydroxylgruppe reagieren würde, da die Carboxylgruppe häufig ein sterisches Hindernis für den Eintritt gewisser Substituenten bildet.

Beispiel 1.

28 Gewichtsteile Salizylsäure und 20 Teile Natriumhydroxyd werden mit 40 Gewichtsteilen Wasser in Lösung gebracht und mit 13 Gewichtsteilen α - oder β -Dichlorhydrin, versetzt. Man sorgt für gute Mischung und hält auf Zimmertemperatur. Nach einiger Zeit beginnt sich das Natronsalz der neuen Verbindung auszuschcheiden und in einigen Tagen ist die Reaktion beendet. Man saugt ab und wäscht das Natronsalz mit Kochsalzlösung oder Alkohol aus. Hierauf löst man das Salz in heißem Wasser, fällt mit verdünnter Mineralsäure das neue Produkt und kristallisiert es aus Wasser um. In vorliegendem Beispiel kann man auch so viel mehr Salizylsäure anwenden, daß das überschüssige Ätznatron zur Bildung von Dinatriumsalicylat verwendet wird.

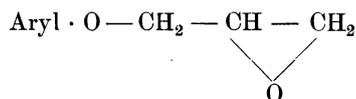
Beispiel 2.

Ersetzt man im Beispiel 1 die 13 Teile Glycerindichlorhydrin durch die äquivalente Menge, d. i. 9,2 Teile Epichlorhydrin, vermindert das dort angegebene Natriumhydroxyd

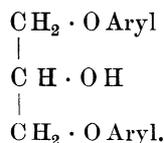
auf 18 Gewichtsteile, verfährt aber sonst wie vorher, so erhält man das nämliche Resultat.

Die Verbindung kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in zu Warzen gruppierten weißen Nadeln. In kochendem Wasser löst sie sich im Verhältnis 1 : 130, in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, ebenso in Äther. Das Natronsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung wird das Natronsalz durch Natronlauge oder Alkohol gefällt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Verbindung auch bei Siedehitze nicht gespalten. Ebenso sind wäßrige Alkalien bei dieser Temperatur ohne Einwirkung. Das Kondensationsprodukt bezw. dessen Alkalisalze sind nahezu geschmacklos, während die bisher dargestellten Glycerinester der Salizylsäure durch ihren intensiv bitteren Geschmack und die leichte Spaltbarkeit durch Säuren und Alkalien charakterisiert sind.

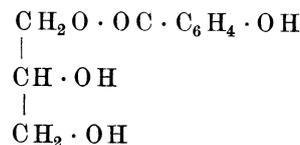
Über die aus Phenolen und aus der Salizylsäure entstehenden Glycerinäther bezw. Glycerinester liegen einige Literaturangaben vor. Beispielsweise sind Phenolglycerinäther von Lindemann (Berichte 24 [1891], S. 2147) beschrieben worden. Er erhielt durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die Metallphenolate, je nach den quantitativen Verhältnissen, die er anwandte, entweder die Phenolglycidäther;



oder die Diphenolglycerinäther:



Von den von der Salizylsäure derivierenden Glycerinestern bezw. Äthern sind bisher nur die ersteren bekannt und genügend charakterisiert worden. So wurde der Glycerinmonosalizylsäureester



durch Erwärmen von Salizylsäure mit Glycerin unter Zusatz einer Mineralsäure (Patentschrift 126311, Kl. 12 q) erhalten. Was die in der amerikanischen Patentschrift 599123 erwähnten, aber nicht näher charakterisierten, aus Salizylsäuremethylester und dem Salizylsäureglycerinester durch Einwirkung von Glycerinmonochlorhydrin erhaltenen Produkte betrifft, so sind diese als dickflüssige Öle beschrieben worden, und es bleibt zweifelhaft, ob ihnen die vom Erfinder zugeschriebene Formel in Wirklichkeit zukommt. Von der neuen Verbindung unterscheiden sie sich durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere durch ihre Spaltbarkeit durch Säuren und Alkalien.

Die neue Verbindung soll in der Pharmazie Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salizylsäure und den Glycerindichlorhydrinen bezw. Epichlorhydrin, darin bestehend, daß man auf die zweibasischen Metallsalzyllate α - oder β -Glycerindichlorhydrin bezw. Epichlorhydrin, zweckmäßig in Gegenwart von überschüssigem Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt.

No. 186111. (S. 22154.) KL. 12 q. DR. CARL SORGER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäureglycerinester.

Vom 16. Januar 1906.

Ausgelegt den 26. November 1906. — Erteilt den 6. Mai 1907.

Der Ersatz eines Alkoholrestes durch einen anderen in Estern zur Bildung neuer Ester ist verhältnismäßig noch wenig untersucht, und erstreckt sich dieser Austausch nur auf Ester, deren Säuren der Fettreihe angehören. Man hat gefunden, daß mehrwertige und höher molekulare einwertige Alkohole in Estern durch niedrig molekulare Alkohole ersetzt werden. Diese Umsetzung ist jedoch nicht von allge-

meiner Gültigkeit. L. Henry (Bull. Acad. roy. Belgique 1902, S. 445 sowie Zentralblatt 1902 II, S. 928) stellte wohl aus Ameisensäurebrenztraubenester durch Erhitzen mit Methylalkohol den Ameisensäuremethylester dar, aber beim Erhitzen des Essigsäurebrenztraubenesters mit Methylalkohol versagte die Einwirkung. Ferner ist es aus der Patentschrift 99057, Kl. 12 (Beispiel 2) bekannt, in einem Kohlen-

säureester mit je einem Alkohol- und Phenolrest, den Alkoholrest durch Einwirkung eines Phenols durch den betreffenden Phenolrest zu ersetzen.

Der Austausch von aliphatischen Alkoholresten gegeneinander in Estern aromatischer Säuren ist jedoch bisher nicht bekannt geworden. Es wurde nun gefunden, daß der Salizylsäuremethyl- oder -äthylester mit Glycerin erhitzt den therapeutisch wertvollen Salizylsäureglyzerinester ergibt. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß der niedrig molekulare Alkohol aus dem Ester austritt bzw. abdestilliert, und durch den höheren, mehrwertigen, das Glycerin, ersetzt wird; mithin tritt hier der umgekehrte Verlauf ein, wie bei den erwähnten Estern der Fettsäure. Der Alkoholaustausch bei der Bildung des Glycerinesters verläuft jedoch in gleichem Sinne, wie er bei den leicht spaltbaren Säureestern der Phenole, z. B. dem Salizylsäurephenylester (Salol) beobachtet wurde (vergl. Patentschrift 111656, Kl. 12). Diese Reaktion ist ebenfalls nicht allgemein durchführbar, wie in der Patentschrift angegeben ist, so daß von Fall zu Fall entschieden werden mußte.

Gegenüber den aus den Patentschriften 126311 und 127139, Kl. 12 q, bekannten Verfahren zur Darstellung von Salizylsäureglyzerinester bedeutet das neue einen gewerblichen Fortschritt, indem einerseits das Ansatzmaterial sich billiger stellt (der höhere Preis des Salizylsäuremethylesters im neuen Verfahren gegenüber demjenigen der Salizylsäure wird mehr als aufgehoben durch die Kosten des wesentlich größeren Glycerinüberschusses bei den bekannten Verfahren) und andererseits bedarf das Reaktionsprodukt keiner Aufarbeitung.

Die neue Bildung des Salizylsäureglyzerinesters war übrigens auch deshalb nicht voraussehen, weil das Glycerin sich bekanntlich bei höheren Temperaturen zersetzt (Akroleinbildung) und gleiches von der Salizylsäure gilt, wenn sie über den Schmelzpunkt erhitzt wird.

Bei der vorliegenden Reaktion geht der Austausch des Methylalkohols beim Erhitzen mit Glycerin leichter vor sich, als der des Äthylalkohols. Fördernd wirkt eine geringe Menge Natronhydrat oder Natriumsalz, wie Karbonat, Acetat, Salizylat, denen katalytische Wirkungen zukommen; mehr Natron wirkt verseifend. Durch den Natronzusatz wird auch die Bildung gefärbter Nebenprodukte fast vollständig ver-

mieden. Das Reaktionsprodukt kann unmittelbar für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden, oder der Salizylsäureglyzerinester kann aus demselben wie in dem nachstehenden Beispiel 1 angeführt ist, isoliert werden.

Beispiel 1.

100 Teile Salizylsäuremethylester und 120 Teile Glycerin werden mit 0,2 Teilen essigsaurem Natrium allmählich auf 195° C erhitzt, wobei eine milchige Flüssigkeit überdestilliert, die aus Wasser und etwas Ester besteht. Bei genannter Temperatur beginnen sich die vorher getrennten Flüssigkeiten zu einer homogenen zu mischen. Es fängt der Alkohol an, überzudestillieren, der ebenfalls wenig Methylester beigemischt enthält. Der Methylalkohol im Destillat kann nach Rektifikation wieder zur Darstellung von Salizylsäuremethylester dienen. Von Beginn der Alkoholdestillation an steigert man die Temperatur allmählich innerhalb eines Tages auf 220°, bis kein Alkohol mehr überdestilliert. Das ölige Reaktionsprodukt wird zwecks Isolierung des Glycerinesters in heißes Wasser gegossen. Bei längerem Stehen der Lösung in der Kälte scheidet sich der Ester fast vollständig kristallinisch ab; kann aber auch der wäßrigen Lösung durch Äther entzogen werden. Aus Äther umkristallisiert, bildet er feine, weiße Nadeln, deren Eigenschaften mit denen des bekannten Monosalizylsäureglyzerinesters übereinstimmen.

Beispiel 2.

100 Teile Salizylsäureäthylester und 120 Teile Glycerin werden in gleicher Weise, wie im Beispiel 1 behandelt, wobei der Äthylalkohol überdestilliert. Im übrigen kommt das Verfahren dem vorigen gleich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglyzerinester, darin bestehend, daß man Salizylsäure-Methylester oder -Äthylester mit Glycerin mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge Ätznatron oder eines Natriumsalzes auf höhere Temperaturen erhitzt.

No. 163518. (C. 12695.) KL. 12q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

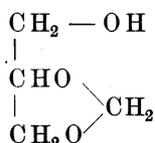
Verfahren zur Darstellung von Salizylsäureglyzerinformalester.

Vom 30. April 1904.

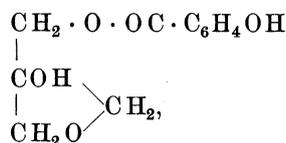
Erloschen September 1906.

Ausgelegt den 22. Mai 1905. — Erteilt den 28. August 1905.

Verestert man Glycerinformal



mit Salizylsäure, so gelangt man zu dem bisher unbekanntem Salizylsäureglyzerinformalester



der insbesondere als lokales Antirheumaticum geeignet ist.

Beispiel:

In 10 kg Glycerinformal (dargestellt nach einem der Verfahren von Schulz und Tollens, Annalen 289, S. 29) werden 3 kg Salizylsäure in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es wird in Wasser gegossen, das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.

Der Salizylsäureglyzerinformalester stellt eine ölige Flüssigkeit dar vom spezifischen Gewicht 1,344 bei 15°. Sie siedet gegen 200° bei 12 mm Druck unter geringer Zersetzung,

ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Rizinusöl, etwas schwerer löslich in Oliven- und Sesamöl, unlöslich in Wasser, Petroläther, Glycerin und Vaseline. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird der Ester in Salizylsäure, Glycerin und Formaldehyd gespalten.

Gegenüber den Salizylsäureestern, die in den Patenten 119463 und 126311 beschrieben sind, hat die neue Verbindung den Vorzug, die wertvollen Eigenschaften der Salizylsäure mit denen des antibakteriell wirkenden Formaldehyds zu vereinigen. Im Vergleich zu dem im Patent 137585 erwähnten Ester ist an erster Stelle hervorzuheben, daß der Salizylsäureglyzerinformalester geringere Reizwirkung besitzt als jener Ester, wahrscheinlich weil die Spaltung im Organismus in beiden Fällen verschieden läuft. Es findet im vorliegenden Falle zunächst eine Spaltung in Salizylsäure und Glycerinformal statt; dieses wird erst allmählich in Glycerin und Formaldehyd zerlegt, während bei der durch Patentschrift 137585 bekannten Verbindung der Formaldehyd unmittelbar an die Salizylsäure gebunden ist und bei der Spaltung sofort frei wird. In dem Salizylsäureglyzerinformalester ist die Methylengruppe an einen Alkoholrest gebunden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salizylsäureglyzerinformalester, darin bestehend, daß man Salizylsäure mit Glycerinformal verestert.

A. P. 801484. E. P. 6948 vom 1. April 1905.

No. 185800. (F. 21531.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

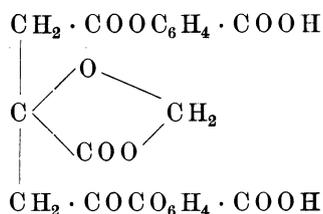
Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylsalizylsäure.

Vom 23. März 1906.

Ausgelegt den 4. Februar 1907. — Erteilt den 29. April 1907.

Es wurde gefunden, daß man durch Einwirkung der aus Methylencitronensäure oder ihren Salzen und Fünffachhalogenphosphor erhältlichen Dihalogenide der Methylencitronen-

säure auf Salizylsäure oder ihre Salze die bisher unbekannte Methylencitrylsalizylsäure der Formel



erhält. Bei Anwendung der freien Salizylsäure verfährt man zweckmäßig in der Weise, daß man der Reaktionsmasse halogenwasserstoffbindende Substanzen, wie Chinolin, Dimethylanilin usw., zufügt. Die so erhaltene neue Säure zeichnet sich durch Geschmackfreiheit und völlige Reizlosigkeit aus. Sie übertrifft in dieser Beziehung selbst die bisher in der Therapie vielfach als Ersatzmittel für Salizylsäure angewandte Acetylsalizylsäure und hat sich bereits als ein sehr wertvolles Antirheumaticum erwiesen. Für ihre therapeutische Verwertung ist dabei noch von besonderer Bedeutung, daß bei ihrer Spaltung im alkalischen Darmsaft gleichzeitig auch der darin enthaltene Formaldehyd zur Abspaltung gelangt.

Beispiel 1.

276 Teile Salizylsäure werden in Benzol gelöst, 484 Teile Dimethylanilin zugefügt und nach und nach mit einer Lösung von 241 Teilen Methylenzitrone Säuredichlorid in Benzol versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmung. Es wird einige Stunden stehen gelassen, mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Dimethylanilins behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sich bisweilen bereits das neue Produkt kristallinisch abscheidet. Eventuell gewinnt man dasselbe durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden.

Die Methylenzitrone Säure bildet farblose, in Alkohol, Aceton und Essigäther leicht lösliche Kristalle, welche schwerer löslich in Äther und Benzol und fast unlöslich in Wasser und Petroläther sind. In Sodalösung löst sie sich unter Bildung des Natriumsalzes auf. Schmelzpunkt der Methylenzitrone Säure 150 bis 155°.

Beispiel 2.

276 Teile Salizylsäure werden in Chloroform gelöst, mit 516 Teilen Chinolin versetzt und nach und nach 241 Teile Methylenzitrone Säuredichlorid zugefügt. Nach Beendigung der sofort unter Erwärmung eintretenden Reaktion wird die Methylenzitrone Säure, wie in Beispiel 1 beschrieben, isoliert.

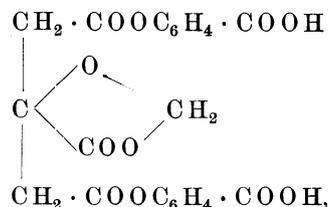
Beispiel 3.

428 Teile Dikaliumsalizylat (erhalten aus 2 Molekülen KOH und 1 Molekül Salizylsäure oder aus 1 Molekül Kaliumsalizylat und 1 Molekül KOH) werden in fein gemahlenem Zustand in Benzol suspendiert und nach und nach mit einer Auflösung von 241 Teilen Methylenzitrone Säuredichlorid in Benzol versetzt. Nach beendeter Reaktion wird stark verdünnte Salzsäure zugefügt. Entweder scheidet sich hierbei die Methylenzitrone Säure kristallinisch ab und wird abfiltriert, oder man erhält sie durch Abdestillieren des Benzols.

In analoger Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer Salze der Salizylsäure bzw. anderer Dihalogenide der Methylenzitrone Säure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitrone Säure der Formel



darin bestehend, daß man auf Salizylsäure oder deren Salze Methylenzitrone Säuredihalogenide einwirken läßt.

Fr. P. 368133 vom 17. Juli 1906. E. P. 16258 vom 18. Juni 1906.

No. 193114. (F. 22423.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylkresotinsäuren.

Zusatz zum Patente 185800 vom 23. März 1906.

Vom 20. Oktober 1906.

Ausgelegt den 22. August 1907. — Erteilt den 11. November 1907.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Darstellung der Methylencitrylsalizylsäure geschützt, welches darin besteht, daß man auf Salizylsäure oder deren Salze die Methylenzitronensäuredihalogenide einwirken läßt. Dieses Produkt hat sich als ein sehr wertvolles Antirheumaticum erwiesen.

Es wurde nun gefunden, daß man zu Körpern, welche ebenfalls wertvolle therapeutische Eigenschaften aufweisen, gelangt, wenn man in dem Verfahren des Hauptpatentes die Salizylsäure durch ihre homologen Kresotinsäuren ersetzt.

Beispiel 1.

304 Teile p-Kresotinsäure

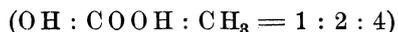


werden in Benzol gelöst, 330 Teile Dimethylanilin zugefügt und nach und nach mit einer Lösung von 241 Teilen Methylenzitronensäuredichlorid in Benzol versetzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmung. Es sind einige Stunden stehen gelassen, mit stark verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Dimethylanilins behandelt und dann mit Wasser ausgewaschen, wobei sich bisweilen bereits das neue Produkt kristallinisch abscheidet. Gegebenenfalls gewinnt man es durch Abdestillieren des Lösungsmittels. Zur weiteren Reinigung kann es aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden.

Die Methylencitryl-p-kresotinsäure bildet farblose, in Alkohol, Aceton und Essigäther leicht lösliche Kristalle, welche schwerer löslich in Äther und Benzol und fast unlöslich in Wasser und Petroläther sind. In Sodalösung löst sie sich unter Bildung des Natriumsalzes auf. Schmelzpunkt der Methylencitryl-p-kresotinsäure 175 bis 178°.

Beispiel 2.

304 Teile p-Kresotinsäure



werden in Chloroform gelöst, mit 350 Teilen Chinolin versetzt und nach und nach 241 Teile Methylenzitronensäuredichlorid zugefügt. Nach

Beendigung der sofort unter Erwärmung eintretenden Reaktion wird die Methylencitryl-p-kresotinsäure wie in Beispiel 1 beschrieben isoliert.

Beispiel 3.

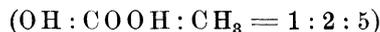
456 Teile Dikalium-p-kresotinat [erhalten aus 2 Molekülen KOH und 1 Molekül p-Kresotinsäure



oder aus 1 Molekül Kalium-p-kresotinat und 1 Molekül KOH] werden in fein gemahlenem Zustand in Benzol suspendiert und nach und nach mit einer Auflösung von 241 Teilen Methylenzitronensäuredichlorid in Benzol versetzt. Nach beendeter Reaktion wird stark verdünnte Salzsäure zugefügt. Entweder scheidet sich hierbei die Methylencitryl-p-kresotinsäure kristallinisch ab und wird abfiltriert oder man erhält sie durch Abdestillieren des Benzols.

Beispiel 4.

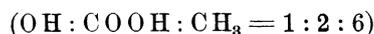
304 Teile m-Kresotinsäure



werden in Chloroform gelöst und nach Zugabe von 300 Teilen Dimethylanilin mit 241 Teilen Methylenzitronensäuredichlorid, die in Benzol gelöst sind, nach und nach unter Umrühren versetzt. Nach Beendigung der unter Erwärmung sogleich beginnenden Reaktion wird das Dimethylanilin durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt, mit Wasser gewaschen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wird die Methylencitryl-m-kresotinsäure durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die Methylencitryl-m-kresotinsäure bildet farblose und geschmacklose Kristalle, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sich ganz analog wie die Methylencitryl-p-kresotinsäure verhalten. Sie schmelzen unscharf bei etwa 179° unter Zersetzung.

Beispiel 5.

304 Teile o-Kresotinsäure

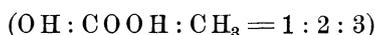


werden in Chloroform gelöst und nach Zugabe von 300 Teilen Dimethylanilin mit 241 Teilen Methylenzitronensäuredichlorid versetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt wie in Beispiel 4.

Die Methylencitryl-o-kresotinsäure bildet nahezu geschmackfreie, farblose Kristalle, die in Wasser und Petroläther fast unlöslich, in Aceton, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 170° unter Zersetzung.

Beispiel 6.

304 Teile Oxy-o-toluylsäure



werden in Chloroform gelöst, mit 300 Teilen Chinolin versetzt und eine Lösung von 241 Teilen Methylenzitronensäuredichlorid in Chloroform unter Rühren zugefügt. Die Reaktion beginnt sofort unter Temperaturerhöhung. Nach mehr-

stündigem Stehen wird die Reaktionsmasse durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser von Chinolin befreit. Hierbei scheidet sich ein Teil der Methylencitryloxytoluylsäure ab, der Rest wird durch Abdestillieren des Chloroforms gewonnen. Zur Reinigung wird das Produkt aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert.

Die Methylencitryloxy-o-toluylsäure bildet fast farblose, nahezu geschmackfreie Kristalle, die in Wasser fast unlöslich sind, dagegen sich leicht in Alkohol und Eisessig auflösen. Der Körper schmilzt unscharf bei 170 bis 175°.

In analoger Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung anderer Dihalogenide der Methylenzitronensäure.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 185800 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Salizylsäure oder ihre Salze durch ihre homologen Kresotinsäuren oder ihre Salze ersetzt.

No. 186659. (F. 21532.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäuredihalogeniden.

Vom 23. März 1906.

Ausgelegt den 28. Februar 1907. — Erteilt den 21. Mai 1907.

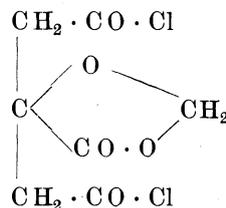
Bekanntlich ist die Methylenzitronensäure ein verhältnismäßig leicht zersetzlicher Körper; ihre therapeutische Wirkung beruht ja auch auf der leichten Abspaltbarkeit des Formaldehyds im Organismus. Es mußte daher zweifelhaft erscheinen, ob es möglich sein würde, das Dichlorid der Säure darzustellen. In der Tat ist es, wie Versuche gezeigt haben, nicht möglich, dieses Chlorid durch Einwirkung von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid auf Methylenzitronensäure zu gewinnen. Dagegen ist es möglich, die Dihalogenide der genannten Säure in sehr glatter Weise zu erhalten, wenn man auf diese Säure oder ihre Salze Fünffachhalogenphosphor (wie z. B. PCl_5 , PBr_5) einwirken läßt. Die so gewonnenen Dihalogenide sind wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Arzneimitteln.

Beispiel 1.

204 Teile Methylenzitronensäure werden mit 420 Teilen Phosphorpentachlorid gemischt.

Die Masse verflüssigt sich unter Erwärmung und Entweichen von Salzsäuregas. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man entweder das entstandene Phosphoroxychlorid ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol und Ligroin um, oder man gießt das flüssige Reaktionsprodukt auf Eis. Das sich bald in festem Zustande ausscheidende Chlorid wird abgepreßt und aus Benzol oder Chloroform unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert.

Es hat folgende Konstitution:



und bildet in reinem Zustande dicke säulenförmige, farb- und geruchlose Kristalle vom F. P. 74 bis 75°.

Beispiel 2.

248 Teile neutrales methylenzitroneisäures Natrium werden langsam und unter Kühlung in 500 Teile gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen und die Reaktionsmasse dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, weiter verarbeitet. Das Chlorid kann auch in der Weise isoliert werden, daß man nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck den Rückstand in Petroläther gießt, wobei das Chlorid mit den oben angegebenen Eigenschaften ausfällt.

Beispiel 3.

204 Teile Methylenzitroneisäure werden mit 862 Teilen Phosphorpentabromid auf dem

Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist. Man destilliert darauf das Phosphoroxybromid im luftverdünnten Raume ab und gießt den Rückstand in Petroläther, wobei das Methylenzitroneisäuredibromid als Öl ausfällt, das beim Abkühlen zu einer zähen Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich sehr leicht in die freie Säure und Bromwasserstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitroneisäuredihalogeniden, darin bestehend, daß man Fünffachhalogenphosphor auf Methylenzitroneisäure oder ihre Salze einwirken läßt.

No. 171453. (B. 39796.) Kl. 12 o.

DR. BERTRAND BIBUS UND DR. RUDOLF SCHEUBLE IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung des Salizylsäurementhylesters.

Vom 20. April 1905.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein neues Verfahren, welches zur Darstellung des Salizylsäurementhylesters dient. Letzterer ist ein neuer, bisher nicht dargestellter Körper von hohem pharmazeutischen Werte, der jedoch auch zu verschiedenen technischen Zwecken (als Ausgangsmaterial usw.) Verwendung finden kann.

Da das Menthol eine sehr geringe Veresterungsgeschwindigkeit aufweist und auch gegen die üblichen, die Veresterung beschleunigenden und wasserentziehenden Mittel, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorchloride usw., sehr empfindlich ist, lassen sich die Ester des Menthols mit organischen Säuren nur schwierig in guter Ausbeute gewinnen. Während nun die Darstellung der Ester des Menthols mit fetten Säuren (D. R. P. 80711) infolge der größeren Esterifizierungsgeschwindigkeit und Beständigkeit derselben gegen anhaltende hohe Temperatur noch verhältnismäßig leicht auszuführen ist, sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Säuren weit größer, so daß man bei der Darstellung solcher Ester gewöhnlich nicht von der Säure selbst, sondern von ihrem Chlorid oder Anhydrid ausgehen mußte (Journ. Chem. Soc. 83, 1213; 85, 1262). Ganz besonders schwierig gestaltet es sich, den Salizylsäureester des Menthols in einer die technische Verwendbarkeit des Verfahrens ermöglichenden

Ausbeute zu gewinnen; denn hier ist man einerseits darauf angewiesen, von der Säure selbst auszugehen, andererseits verlangt die geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit der Salizylsäure eine hohe Temperatur, bei der die oben genannten üblichen reaktionsbeschleunigenden Mittel wegen Bildung von Nebenprodukten oder gänzlicher Zerstörung des Menthols nicht angewendet werden können, und bei der auch die Salizylsäure einen raschen Zerfall in Phenol und Kohlendioxyd erleidet. Überdies zeigt die Salizylsäure auch eine an die bereits bekannte Wirkung anderer, meist zweibasischer Säuren (Journ. russ. phys. chem. Ges. 34, 721; B. 37, 1374) erinnernde dehydratisierende Wirkung, wodurch ein Teil des Menthols in den Kohlenwasserstoff Menthen übergeht. Offenbar wegen dieser Schwierigkeit ist der Mentholsalizylsäureester weder zu technischen noch zu wissenschaftlichen Zwecken bis jetzt dargestellt worden und ist somit ein neues Produkt.

Das Verfahren wird im wesentlichen ähnlich wie die aus der Patentschrift 32083^{2a} bekannte Darstellung von Harzsäureestern derart ausgeführt, daß Menthol mit Salizylsäure unter Durchleiten eines das Abführen der gebildeten Wasserdämpfe befördernden Gasstromes (z. B. Wasserstoff, Kohlensäure oder dgl.) auf eine den Schmelzpunkt des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° C liegende Temperatur

genügend lang erhitzt wird. Da nun je nach dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten des Reaktionsgemisches auch der Schmelzpunkt des letzteren ein verschieden hoher ist, so ist die untere Grenze der Erhitzungstemperatur gegeben, während die obere Grenze je nach dem Überwiegen der einen oder anderen durch die Natur der beiden Komponenten bedingt wird.

Der gebildete Salizylsäurementholester wird schließlich in geeigneter Weise isoliert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der aus dem Reaktionsgemisch, welches neben dem Hauptprodukt noch Menthol, Menthen, Salizylsäure, Phenol und etwas Salol enthalten kann, gewonnene Salizylsäurementholester ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit von kaum merklichem Geruch und süßlichem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Er läßt sich nur unter vermindertem Druck destillieren und siedet unter 15 mm bei 190° C bzw. unter 10 mm bei 175° C. Die Verseifung liefert völlig reines Menthol und Salizylsäure.

Im nachstehenden werden zwei Durchführungsbeispiele des vorliegenden Verfahrens angegeben.

Es werden z. B. 30 Teile Menthol mit 140 Teilen Salizylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes (Kohlensäure, Wasserstoff oder dergl.) durch mehrere Stunden im Ölbad auf 140 bis 220° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird eventuell nach Verdünnung mit Äther, Petroläther oder einem anderen flüchtigen und indifferenten Lösungsmittel durch Behandlung mit einer wäßrigen Alkalikarbonat- oder Bikarbonatlösung von der unveränderten Säure befreit und hierauf (bzw. nach Verjagung des Verdünnungsmittels) der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck (eventuell mittelst gespannter Dämpfe) unterworfen. Die höchstsiedende Fraktion, die z. B. bei einem

Druck von 12 mm bei etwa 130° C destilliert, stellt den Salizylsäureester des Menthols dar, und zwar in einer Ausbeute von ungefähr 75 bis 80 pCt der theoretischen.

Bei gleichen Teilen Menthol und Salizylsäure wird das Gemisch unter Durchleitung z. B. eines Kohlensäurestromes durch 30 bis 40 Stunden auf 190° erhitzt. Der das Reaktionsgemisch verlassende Gasstrom wird durch einen absteigenden Kühler geleitet, um die mitgerissenen Dämpfe (Wasser, Phenol, Salizylsäure, Menthen und Menthol) zu kondensieren und ihre weitere Ausnutzung zu ermöglichen. Das Reaktionsgemisch wird mit Alkali- oder Erdkalilauge wiederholt behandelt, wobei man die Trennung der beiden Schichten durch Verdünnung mit Benzol oder dergl. erleichtern kann. Die obere Schicht wird abgehoben und der fraktionierten Destillation unterworfen, die unter stark vermindertem Drucke beendet werden muß. Es gehen der Reihe nach über: Benzol, Menthen, Menthol, Ester. Aus der zum Ausschütteln des Reaktionsgemisches verwendeten Lauge kann man durch Zusatz von Säuren zuerst das Phenol und dann die Salizylsäure frei machen und beide Körper in reinem Zustande gewinnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des Salizylsäurementhylesters, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Menthol mit Salizylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes auf eine den Schmelzpunkt des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° liegende Temperatur erhitzt wird.

E. P. 8544 vom 20. April 1905. A. P. 830043 vom 13. Mai 1905. Fr. P. 358948 vom 28. Oktober 1905.

No. 161725. (L. 18554.) KL 12 q. DR. ARTHUR LIEBRECHT IN FRANKFURT A/M.

Übertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Oktober 1905.

Verfahren zur Herstellung von p-Jodoanisol und p-Jodophenetol.

Vom 29. August 1903.

Ausgelegt den 2. März 1905. — Erteilt den 22. Mai 1905.

Während den Jodverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur geringe desinfizierende Wirkung zukommt, sind die Jodverbindungen der Phenoläther kräftige Antiseptika, die eine therapeutische Verwertung gestatten.

Von den in diese Klasse gehörenden Verbindungen ist ein Glied der o-Reihe, das o-Jodoanisol, bereits hergestellt (Ber. 31, 1710), aber nach einem Verfahren, das eine technische Verwertung nicht gestattet. Die schlechte Ausbeute bei der Herstellung des o-Jodoanisols aus

Jodosoanisol durch Kochen mit Wasser (sie beträgt nur etwa 6 pCt) erklärt sich vielleicht aus der Nebenbildung von Jodoniumverbindung. Versucht man m-Jodoanisol nach der bei der Herstellung von o-Jodoanisol angegebenen Methode zu chlorieren, d. h. durch Einleiten der theoretischen Menge Chlor in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von m-Jodanisol in Chloroform, so findet schon bei der Bildung teilweise Umlagerung statt, welche aus der Salzsäureentwicklung zu erkennen ist. Es wurde nun gefunden, daß im Gegensatz hierzu p-Jodanisol und entsprechend auch das homologe p-Jodphenetol glatt in p-Jodoanisol bzw. p-Jodphenetol übergeführt werden können dadurch, daß man die entsprechenden Jodverbindungen entweder direkt oder nach Überführung in die Chlorjod- bzw. Jodosoverbindungen zu den Jodoverbindungen oxydiert. Als Oxydationsmittel werden am zweckmäßigsten Chlor, unterchlorige Säure oder unterchlorigsaure Salze verwendet.

Von den entstehenden Zwischenprodukten bilden die Chlorjodverbindungen goldgelbe Kristalle, die sich spontan umlagern zu im Kern chloriertem Jodanisol bzw. Jodphenetol. Sie lösen sich leicht in Pyridin, dagegen schwer in Chloroform und sind unlöslich in Wasser. Die Jodosoverbindungen bilden weiße Kristalle, die sich von selbst zersetzen unter Bildung von Jod- bzw. Jodoverbindungen. Sie sind löslich in Pyridin, Eisessig, wenig löslich in Alkohol. Diese Jodosoverbindungen haben bereits antiseptische Wirkung und sind therapeutischer Verwendung fähig.

Die Endprodukte p-Jodoanisol und p-Jodphenetol kristallisieren in silberglänzenden weißen Blättchen, die in Alkohol, Äther usw. unlöslich sind. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und lassen sich bequem aus Essigsäure, Ameisensäure usw. umkristallisieren. Der Explosionspunkt beider Verbindungen liegt bei etwa 225°. Die Jodoverbindungen wirken leicht als Oxydationsmittel. Auf dieser Eigenschaft, die sich auch bei Verwendung am tierischen Gewebe zeigt, beruht anscheinend die starke antiseptische Wirkung. Diese antiseptische Wirkung, welche den Körpern eine ausgedehnte therapeutische Verwertbarkeit sichert, ist unvergleichlich stärker als diejenige des p-Jodanisols und wird nicht, wie bei letzterem Körper, durch Reizwirkungen beeinträchtigt.

Beispiel 1.

5 g p-Jodanisol werden mit 100 ccm einer Lösung von unterchloriger Säure (1 ccm = 0,04 HClO) geschüttelt. Das Produkt wird gelb infolge Bildung des Jodidchlorids. Nach einiger Zeit gibt man weitere Lösungen unter-

Friedlaender. VIII.

chloriger Säure hinzu und läßt unter häufigem Schütteln so lange stehen, bis das gelbe Jodidchlorid in weiße Jodoverbindung verwandelt ist. Dann filtriert man ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und kristallisiert aus 50 prozentiger Essigsäure um.

An Stelle der unterchlorigen Säure kann man zur Oxydation auch unterchlorigsaure bzw. unterbromigsaure Salze, die Alkali enthalten können, verwenden, oder man kann Jodanisol in Wasser suspendieren und durch Einleiten von Chlor die Chlorierung und Oxydation bewerkstelligen.

Beispiel 2.

5 g p-Jodanisol werden in 30 ccm Chloroform gelöst und mittelst Einleiten von Chlor in das Jodidchlorid übergeführt. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wird in Pyridin gelöst, mit Wasser versetzt und durch Einleiten von Chlor in die Jodoverbindung verwandelt. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man Jodanisol direkt in Pyridin löst und nach Zusatz von Wasser mit Chlor behandelt.

Beispiel 3.

Das nach Beispiel 1 oder Beispiel 2 hergestellte Jodidchlorid wird durch Wasser, durch verdünnte Natronlauge, Pyridinlösung usw. weiß gefärbt und in Jodoso Verbindung übergeführt. Die Jodoso Verbindung kann auch hergestellt werden durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine mit etwas Wasser versetzte Lösung von Jodanisol in Pyridin. Versetzt man die Jodoso Verbindung mit Wasser und leitet Wasserdampf ein, so tritt Umwandlung in Jodanisol und Jodoanisol ein. Das Jodanisol entweicht mit den Wasserdämpfen, während Jodoanisol zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt der Theorie.

Beispiel 4.

Das nach dem Verfahren des vorigen Beispiels hergestellte Jodosoanisol wird mit der 20fachen Menge unterchloriger Säure (1 ccm = 0,035 g HClO), Chlorkalklösung usw., geschüttelt. Es tritt Umwandlung der Jodoso Verbindung in Jodoverbindung ein.

Beispiel 5.

5 g p-Jodphenetol werden in 30 ccm Chloroform gelöst und mittelst Einleiten von Chlor in das Jodidchlorid übergeführt. Das abgesaugte Jodidchlorid wird in Pyridin gelöst, mit Wasser versetzt und durch weiteres Einleiten von Chlor in die Jodoverbindung verwandelt. Das abfiltrierte und mit Alkohol ge-

waschene Produkt wird aus 50prozentiger Essigsäure umkristallisiert.

Auch nach den Verfahren der anderen Beispiele ist Jodophenetol herstellbar. Das Chlor bezw. die unterchlorige Säure können auch elektrochemisch zur Entstehung gebracht werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von p-Jodoanisol und p-Jodophenetol, darin bestehend, daß man p-Jolanisol und p-Jodphenetol entweder

direkt oder nach Überführung in die Chlorjod- bezw. Jodosverbindungen mit Chlor, unterchloriger Säure u. dergl. oxydierenden Agentien behandelt oder die Jodosverbindungen mit Wasserdampf destilliert.

A. P. 777962 vom 10. August 1904, A. Liebrecht (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning) p-Jodoanisol kommt als Isoform in den Handel, vergl. Einleitung S. 890. Die Darstellung von p-Jodguajakol durch Jodieren von Acetylguajakol mit Jod und HgO wurde von E. Tassilly und J. Leroide in Fr. P. 371982 vom 6. Februar 1906 beschrieben.

No. 180087. (E. 10861.) Kl. 12 o. **FARBENFABRIKEN** vorm. **FRIEDR. BAYER & CO.**
IN **ELBERFELD.**

Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaïdinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure.

Vom 6. Mai 1905.

Ausgelegt den 3. Mai 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Durch die Untersuchungen von Alexander Saytzeff und seinen Mitarbeitern (Journ. f. pr. Chemie 35, 384 und 385; 37, 276; 49, 58; 50, 65) ist bekannt, daß die hochmolekularen ungesättigten Säuren der Olefinreihe, wie Ölsäure, Erucasäure, Brassidinsäure sich mit Jodwasserstoff verbinden, wenn man sie mit Phosphor, Jod und Wasser behandelt; die dabei entstehenden öligen Produkte sind aber bisher wenig untersucht und auf ihre Reinheit niemals geprüft worden. Es wurde nun gefunden, daß diese Präparate organisch gebundenen Phosphor enthalten, dessen Entfernung durch Kristallisation sehr schwer und jedenfalls mit erheblichen Verlusten verbunden ist, daß ferner diese phosphorhaltigen Beimengungen in die Salze der betreffenden Säuren übergehen, und daß endlich solche phosphorhaltigen Präparate auch entstehen, wenn man fertigen Jodwasserstoff, der mit Hilfe von Phosphor bereitet ist, in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. in Eisessig, auf die ungesättigten Säuren der Olefinreihe einwirken läßt.

Für die Verwendung der Monojodfettsäuren in der Heilkunde war es wichtig, die Bildung dieser phosphorhaltigen Produkte zu vermeiden. Das ist nur möglich durch Verwendung von Jodwasserstoff, der frei von Phosphorverbindungen ist, der also nicht nach dem üblichen Verfahren aus Jod, Phosphor und Wasser dargestellt ist. Man verwendet für den Zweck am besten eine konzentrierte Eisessiglösung von Jodwasserstoff, der aus Jod und Copaivaöl dargestellt ist, und schüttelt damit die ungesättigte Säure vorteilhaft unter gelindem Erwärmen, bis sie mit Jodwasserstoff gesättigt

ist. Die Reaktion geht auch bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber durch Erwärmen begünstigt. Die entstandene Jodfettsäure wird durch Waschen mit Wasser und etwas schwefliger Säure von Jod und Essigsäure befreit und kann dann direkt zur Darstellung der medizinisch wichtigen Salze verwendet werden.

Beispiele:

Monojodbehensäure.

20 Teile Erucasäure werden mit einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig, die 10 bis 11 Teile Jodwasserstoff, also etwas mehr als die berechnete Menge enthält, im geschlossenen Rohr unter fortwährendem Schütteln einige Tage auf 60° bis 70° erhitzt. Die ungesättigte Säure löst sich nur zum kleineren Teil, addiert aber trotzdem den Jodwasserstoff verhältnismäßig leicht und rasch. Nach beendigtem Erhitzen wird die Masse mit viel Wasser versetzt, die kleinen Mengen freien Jods durch schweflige Säure reduziert und die gesamte Flüssigkeit in Eis abgekühlt; dabei erstarrt die Jodbehensäure und läßt sich leicht filtrieren. Um geringe Mengen noch anhaftenden Jods zu entfernen, wird sie in Äther gelöst, mit sehr verdünnter schwefliger Säure durchgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Dabei bleibt die Jodbehensäure als fast farblose feste Masse zurück, die schon durch ihr Aussehen ihre Verschiedenheit von dem durch Alexanderoff und Saytzeff (Journ. f. pr. Chemie 49, 58) beschriebenen schweren Öle verrät. Sie hat die

Zusammensetzung einer Jodbehensäure und schmilzt schon unter Bluttemperatur. Sie ist phosphorfrei und kann sowohl direkt wie in Form einiger Salze als Heilmittel Verwendung finden.

Monojodstearinsäure.

Sie wird ganz in der gleichen Weise wie das vorhergehende Produkt aus Ölsäure gewonnen, nur ist es zweckmäßig, hier entsprechend dem geringeren Molekulargewicht der Ölsäure die Menge des Jodwasserstoffes etwas größer zu wählen. Die so gewonnene Monojodstearinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schwach gelbliches Öl, das sowohl selbst als auch in Form seiner Salze als jodhaltiges Heilmittel Verwendung finden kann.

In ähnlicher Weise geht das Verfahren auch mit Brassidinsäure und Elaidinsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von hochmolekularen Monojodfettsäuren aus Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man phosphorfreien Jodwasserstoff verwendet.

Fr. P. 362370 vom 12. Januar 1906. E. P. 17374 vom 28. August 1905. Über etwas abweichende Darstellungsmethoden der Jodbehensäure, deren Calciumsalz (D. R. P. 180622) als Sajodin in den Handel kommt, vergl. das folgende D. R. P. 186214 sowie 187822, S. 968. Die Ester der Jodbehensäure sind in D. R. R. 188434, S. 970 beschrieben.

No. 186214. (F. 20944.) KL. 12 o. **FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.**

Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure.

Vom 25. November 1905.

Ausgelegt den 7. Januar 1907. — Erteilt den 6. Mai 1907.

Es wurde gefunden, daß die für therapeutische Zwecke wichtige Monojodbehensäure sich glatt in der Weise erhalten läßt, daß man auf die bisher unbekannte Monobrombehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle einwirken läßt. Der glatte Verlauf dieses Verfahrens ist überraschend, da ein analoger Austausch des Halogens gegen Jod bei der entsprechenden Monochlorbehensäure aus Erucasäure, wie festgestellt wurde, nicht ausführbar ist. Letztere Säure reagiert mit Jodmetallen überhaupt nicht, während doch der Ersatz des Chloratoms durch Jod in organischen Verbindungen durch Behandeln derselben mit Jodmetallen eine ziemlich allgemein gültige Reaktion ist.

Das Verhalten der Monobrombehensäure gegenüber Jodmetallen war aus der „Monatshefte für Chemie“ 17 (1896), S. 533 beschriebenen Darstellung von α -Jodarachinsäure aus α -Bromarachinsäure und Jodkalium schon deshalb nicht vorauszusehen, weil sich die α -Halogenfettsäuren bekanntermaßen gegen chemische Agentien häufig sehr verschieden von ihren Isomeren verhalten.

Beispiel:

300 Teile Monobrombehensäure, 500 Teile Eisessig und 300 Teile Jodnatrium werden bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit kräftig geschüttelt. Die Reaktionsmasse wird darauf mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und bis zum Verschwinden der Jodreaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man die Monojodbehensäure als eine reinweiße Masse.

An Stelle von Jodnatrium können auch andere Jodmetalle und an Stelle von Eisessig andere Lösungs- oder Verdünnungsmittel angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure, darin bestehend, daß man auf Monobrombehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle einwirken läßt.

Fr. P. 362370 Zusatz vom 23. Oktober 1906.

No. 180622. (E. 10860.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten.

Vom 6. Mai 1905.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Die hochmolekularen Monojodfettsäuren, wie Jodbehensäure und Jodstearinsäure, die durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf die hochmolekularen Olefinsäuren erhalten werden, sind zwar als jodhaltige Heilmittel wirksam, aber sie färben sich beim Aufbewahren durch teilweise Zersetzung, und die innerliche Darreichung wird noch erschwert durch den niedrigen Schmelzpunkt und den unangenehmen Geschmack. Diese Übelstände fallen weg bei den unlöslichen Salzen, unter denen die Verbindungen mit den alkalischen Erden einschließlich Magnesia die besten Eigenschaften für die beabsichtigte therapeutische Verwendung haben. Wichtig für ihre Bereitung ist, daß die Salze ganz neutral dargestellt werden, da anhaftende Säure den Präparaten schwachen Geruch, Geschmack und geringere Haltbarkeit verleiht.

Die Salze können in wäßriger Lösung durch Neutralisation der Monojodfettsäuren mit den betreffenden Basen oder durch Umsetzung der monojodfettsäuren Alkalien mit den betreffenden Metallsalzen dargestellt werden; noch besser erhält man sie in einem organischen Lösungsmittel, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, indem man die Lösung der freien Jodfettsäure zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung des betreffenden Metallsalzes zufügt.

Durch die Patentschrift 150434, Kl. 12 o, ist ein Verfahren zur Darstellung nahezu geschmackloser, organischer Jodpräparate bekannt geworden, welches darin besteht, die Ölsäuren mit Chlorjod zu behandeln und die so erhaltenen Additionsprodukte in Salze anorganischer Basen überzuführen. Von diesen Produkten unterscheiden sich die vorliegenden Salze durch die einfachere Zusammensetzung, da sie kein Chlor enthalten, durch die größere Reinheit, durch völlige Geschmack- und Geruchlosigkeit und die bessere Haltbarkeit.

Beispiel 1.

Jodbehensaures Calcium.

a) 25 Gewichtsteile kristallisiertes wasserhaltiges Chlorcalcium werden in 120 Gewichtsteilen Alkohol warm gelöst und in die Flüssigkeit gasförmiges Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei Chlorammonium ausfällt; man fügt dann noch 130 Gewichtsteile 92 prozentigen Alkohol zu, kühlt auf gewöhnliche

Temperatur ab und läßt unter fortwährendem starken Rühren in dünnem Strahl eine Lösung von 44 Gewichtsteilen Monojodbehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff gewonnen wird, in 120 Gewichtsteilen Alkohol einfließen. Das Calciumsalz scheidet sich als farbloser, dicker Niederschlag ab, der scharf abgesaugt und zunächst mit Alkohol gewaschen wird, dann verreibt man ihn mit kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Zum Schluß wird das Salz abermals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es bildet ein farbloses, geschmackloses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver, das sich bei Ausschluß von weißem Licht lange Zeit ohne jede Veränderung aufbewahren läßt, bei Zutritt des Tageslichtes aber allmählich oberflächlich schwach gelb wird.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht ungefähr der Formel $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Ca$. (Gef. Ca 4,1, Jod 24,5.)

b) Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von jodbehensaurem Alkali mit Kalksalzen in wäßriger Lösung.

Man löst zu dem Zweck Jodbehensäure in etwas mehr als der für 1 Molekul berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge (etwa $\frac{1}{50}$ normal) durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur, fügt die berechnete Menge Chlorcalcium als verdünnte wäßrige Lösung hinzu, schüttelt, bis der farblose Niederschlag zu einer flockigen Masse zusammengeballt ist, saugt diesen ab, wäscht mit Wasser und später sorgfältig mit Alkohol und trocknet im Vakuum. Das Waschen mit Alkohol hat nur den Zweck, kleine Mengen von freier Jodbehensäure, die dem Salz anhaften kann, zu entfernen. Diese Operation wird ganz überflüssig, wenn man zu der Lösung des jodbehensauren Alkalis statt der reinen Chlorcalciumlösung eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Chlorcalcium zufügt. Das ausgefällte jodbehensaure Calcium ist dann völlig neutral und bildet nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum ein ganz geschmackloses und geruchloses weißes Pulver.

c) Jodbehensäure wird mit der 100 fachen Menge einer gesättigten wäßrigen Lösung von Calciumhydroxyd bei Zimmertemperatur mehrere Tage geschüttelt, dann filtriert und mit Wasser gewaschen. Da das Salz noch etwas freie Säure enthält, so wird es mit Alkohol bis zum

Schmelzen erwärmt und mit dem Lösungsmittel sorgfältig durchgerührt. Beim Erkalten erstarrt es zu einer pulverigen, leicht zerreiblichen, farblosen Masse, die filtriert und im Vakuum getrocknet wird.

Beispiel 2.

Jodbehensaures Strontium.

a) 44 Teile kristallisiertes wasserhaltiges Chlorstrontium werden in 60 Teilen heißem Wasser gelöst, mit 1200 Teilen Methylalkohol vermischt und überschüssiges gasförmiges Ammoniak eingeleitet. In diese Lösung wird unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 100 Teilen Jodbehensäure in 800 Teilen Methylalkohol eingegossen, der hierbei entstehende Niederschlag abgesaugt, zuerst mit Methylalkohol, dann sorgfältig mit Wasser und zuletzt wieder mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz hat die Zusammensetzung $(C_{22}H_{42}O_2J)_2Sr$, es ist ein körniges, farbloses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich bei Ausschluß von weißem Licht unverändert hält.

b) Jodbehensäure wird in etwas mehr als der berechneten Menge $\frac{1}{50}$ normaler wäßriger Kalilauge durch Schütteln gelöst, dann die dem Alkali entsprechende Menge Strontiumchlorid in verdünnter wäßriger Lösung allmählich und unter starkem Schütteln zugesetzt und der Niederschlag genau so behandelt, wie für das Calciumsalz unter 1 b angegeben ist.

c) 10 Teile Jodbehensäure werden mit einer Lösung von 4 Teilen kristallisiertem Strontiumhydrat in 500 Teilen Wasser übergossen, dann auf etwa 35° bis zum Schmelzen der Säure erwärmt und einige Tage stark geschüttelt. Es ist dabei vorteilhaft von Zeit zu Zeit wieder auf 35° zu erwärmen, um die noch unveränderte Säure zum Schmelzen zu bringen. Um kleine Mengen noch unveränderte Säure zu entfernen, wird schließlich das filtrierte Salz mit Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und die nach dem Abkühlen erstarrte, leicht zerreibliche Masse filtriert und im Vakuum getrocknet. Als Gehalt an Jod wurden 24,2 pCt gefunden. An Stelle der festen oder geschmolzenen Jodbehensäure kann man auch eine Lösung der Säure in Äther oder Petroläther bei diesem Versuch verwenden.

Beispiel 3.

Jodbehensaures Magnesium.

27 Teile kristallisiertes wasserhaltiges Chlor-magnesium werden mit 15 Teilen Chlorammonium in 55 Teilen heißem Wasser gelöst, die Lösung mit gasförmigem Ammoniak übersättigt, wobei ein Niederschlag entsteht, und die filtrierte Flüssigkeit mit 400 Teilen Methylalkohol ver-

mischt. In diese Flüssigkeit gießt man allmählich und unter starkem Umrühren eine Lösung von 50 Teilen Jodbehensäure in 400 Teilen Methylalkohol, filtriert den Niederschlag, wäscht erst mit Methylalkohol, dann sorgfältig mit Wasser und schließlich wieder mit Methylalkohol. Das im Vakuum getrocknete Salz ist ebenfalls ein farbloses, geschmackloses Pulver.

Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von jodbehensaurem Alkali mit Chlormagnesium. Man verfährt dabei genau so, wie es unter 1 b für die Calciumverbindung angegeben ist.

Beispiel 4.

Jodstearinsaures Calcium.

Zur Bereitung des Salzes dient die Jodstearinsäure, die aus Ölsäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff entsteht.

a) Die Darstellung ist dieselbe wie die für jodbehensaures Calcium unter 1 a angegebene, nur wird das Salz nach dem Waschen mit Wasser nicht mit Alkohol, sondern mit Aceton ausgelaugt, wobei es seine klebrige Beschaffenheit verliert und sich in ein farbloses, geschmackloses Pulver verwandelt.

b) Eine Lösung der Jodstearinsäure in etwas mehr als der berechneten Menge sehr verdünnter Kalilauge wird durch eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium, dessen Menge dem Alkali entspricht, unter Schütteln gefällt, der farblose Niederschlag abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Wenn das Produkt noch kleine Mengen von freier Fettsäure enthalten sollte, so läßt sie sich leicht durch Waschen mit Aceton entfernen.

Beispiel 5.

Jodstearinsaures Strontium.

Es wird ebenso wie die Calciumverbindung unter b dargestellt. Nur ist es vorteilhaft, das Salz zum Schluß noch mit Aceton sorgfältig auszulaugen. Es bildet dann nach dem Trocknen im Vakuum ein farbloses, geschmackloses, lockeres Pulver.

Beispiel 6.

α -Jodpalmitinsaures Calcium.

Man löst 50 Teile α -Jodpalmitinsäure (erhältlich durch die Einwirkung von Jodkalium auf α -Brompalmitinsäure) in 250 Teilen Alkohol und läßt diese Lösung in dünnem Strahl zu einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von 20 Teilen kristallisiertem Chlorcalcium in 250 Teilen verdünntem Alkohol einlaufen. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-

reaktion gewaschen und zur Verdrängung des Wassers mit Alkohol behandelt. Das so erhaltene Calciumsalz der α -Jodpalmitinsäure bildet ein farbloses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten,

dadurch gekennzeichnet, daß man die freien hochmolekularen Monojodfettsäuren in die unlöslichen neutralen Salze der alkalischen Erden oder der Magnesia verwandelt.

Fr. P. 362370 vom 12. Januar 1906 und Zusatz vom 21. Juni 1906. Vergl. Einleitung S. 890.

No. 187449. (E. 11057.) KL. 12o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten.

Zusatz zum Patente 180622 vom 6. Mai 1905.

Vom 30. Juli 1905.

Ausgelegt den 25. März 1907. — Erteilt den 10. Juni 1907.

Die hochmolekularen Monobromfettsäuren, wie Brombehensäure und Bromstearinsäure, die durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Eruca- und Ölsäure entstehen, sind ebenso wie die entsprechenden Jodverbindungen wegen ihrer geringen Haltbarkeit und des unangenehmen Geschmackes für die Verwendung als Heilmittel wenig geeignet. Dagegen bilden sie mit den alkalischen Erden ebenfalls beständige, geruchlose und geschmacklose Salze, die therapeutisch benutzt werden sollen.

Für die Darstellung dieser Salze gelten dieselben Gesichtspunkte, die in dem Hauptpatent für die Jodverbindungen erwähnt sind.

Beispiel 1.

Monobrombehensaures Calcium.

a) 25 Gewichtsteile kristallisiertes Chlorcalcium werden in 120 Gewichtsteilen Alkohol warm gelöst und in die Flüssigkeit gasförmiges Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei Chlorammonium ausfällt; man fügt dann noch 130 Gewichtsteile 92prozentigen Alkohol zu, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und läßt unter fortwährendem starken Rühren in dünnem Strahle eine Lösung von 40 Gewichtsteilen Monobrombehensäure, die aus Erucaensäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff gewonnen wird, in 120 Gewichtsteilen Alkohol einfließen. Das Calciumsalz scheidet sich als farbloser, dicker Niederschlag ab, der scharf abgesaugt und zunächst mit Alkohol gewaschen wird; dann verreibt man ihn mit kaltem Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Zum Schluß wird das Salz abermals mit Alkohol gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Es bildet ein farbloses, geschmackloses, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver.

Das Salz hat den der Formel



entsprechenden Bromgehalt.

b) Dasselbe Salz entsteht durch Umsetzung von monobrombehensaurem Alkali mit Kalksalzen in wäßriger Lösung. Zu dem Zweck wird die Monobrombehensäure in sehr verdünnter Natronlauge (etwa $\frac{1}{50}$ normal) durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und diese Flüssigkeit allmählich unter starkem Umrühren mit einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium, dessen Menge der Natronlauge entspricht, versetzt. Das Calciumsalz fällt dabei als farbloser Niederschlag aus, der filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

c) Um das Salz durch direkte Absättigung der Säure mit der Base herzustellen, wird die Monobromsäure mit der 100fachen Menge einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd mehrere Tage kräftig geschüttelt. Da die Masse noch etwas unveränderte Säure enthält, so wird sie mit Alkohol zum Schmelzen erhitzt, sorgfältig mit der Flüssigkeit durchgerührt und abgekühlt, wobei das Salz wieder erstarrt. Nach Abgießen des Alkohols bildet es eine pulverige, leicht zerreibliche Masse, die abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Beispiel 2.

Monobrombehensaures Strontium.

a) 44 Teile kristallisiertes, wasserhaltiges Chlorstrontium werden in 60 Teilen heißem

Wasser gelöst, mit 1200 Teilen Methylalkohol vermischt und überschüssiges, gasförmiges Ammoniak eingeleitet. In diese Lösung wird unter starkem Rühren langsam eine Lösung von 90 Teilen Monobrombehensäure in 800 Teilen Methylalkohol eingegossen, der hierbei entstehende Niederschlag abgesaugt, zuerst mit Methylalkohol, dann sorgfältig mit Wasser und zuletzt wieder mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Salz hat die Zusammensetzung



Es ist ein farbloses und geschmackloses Pulver, das sich ohne Veränderung aufbewahren läßt.

b) Monobrombehensäure wird in etwas mehr als der berechneten Menge $\frac{1}{50}$ normaler wäßriger Kalilauge durch Schütteln gelöst, dann die dem Alkali entsprechende Menge Strontiumchlorid in verdünnter wäßriger Lösung allmählich unter starkem Schütteln zugesetzt und der Niederschlag genau so behandelt, wie für das Calciumsalz unter 1b angegeben ist.

c) 10 Teile Monobrombehensäure werden mit einer Lösung von 4 Teilen kristallisiertem Strontiumhydrat in 500 Teilen Wasser übergossen, dann auf etwa 37° bis zum Schmelzen der Säure erwärmt und einige Tage stark geschüttelt. Es ist dabei vorteilhaft, von Zeit zu Zeit wieder auf 37° zu erwärmen, um die noch unveränderte Säure zum Schmelzen zu bringen. Um kleine Mengen noch unveränderter Säure zu entfernen, wird schließlich das filtrierte Salz mit Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und die nach dem Abkühlen erstarrte, leicht zerreibliche Masse filtriert und im Vakuum getrocknet.

Beispiel 3.

Monobrombehensaures Magnesium.

Monobrombehensäure wird in etwas mehr als der berechneten Menge $\frac{1}{50}$ normalem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln gelöst und dazu portionenweise ebenfalls unter Schütteln eine Lösung von Chlormagnesium, dessen Menge dem Alkali entspricht, zugesetzt. Hierbei fällt das Magnesiumsalz der Brombehensäure als farbloser Niederschlag, der filtriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol sorgfältig gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Das Salz ist ebenfalls ein farbloses, geschmackloses, haltbares Pulver.

Auf dieselbe Art können die Salze der Monobrombehen- bzw. -stearinsäure, die aus Brassidinsäure oder Elaidinsäure durch Bromwasserstoffanlagerung entstehen, gewonnen werden.

Im Monatshefte für Chemie 17 (1896) S. 532 ist die Darstellung des Kalksalzes der α -Bromarachinsäure aus dem Natriumsalz mit Chlorcalcium in alkoholischer Lösung beschrieben, aber hinsichtlich der Eigenschaften nur erwähnt, daß es ein weißes kristallinisches, in Alkohol lösliches Pulver sei, welches beim Erhitzen auf 100° zu einer durchscheinenden Masse sintere. Von dem Geschmack, Geruch, der Haltbarkeit des Präparates und seinen physiologischen Wirkungen ist nicht die Rede.

Es ist nun besonders zu beachten, daß es sich in der angegebenen Literaturstelle um α -Bromfettsäuren handelt, während es sich im vorliegenden Falle um Verbindungen handelt, bei denen das Halogen weit vom Carboxyl entfernt ist. Die Verschiedenheit der Konstitution der beiden Verbindungen zeigt aber, daß aus dieser Veröffentlichung von Baczewski der Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht erkannt werden könnte, selbst wenn in dieser Literaturstelle die tatsächlich nicht gemachte Angabe über Haltbarkeit und namentlich physiologisches Verhalten gemacht worden wäre. Es ist eine anerkannte Tatsache, daß die Verschiedenheit der Konstitution, namentlich hinsichtlich der Stellung des Halogenatoms, auch das ganze weitere Verhalten der Halogenverbindungen beeinflusst. Es ist namentlich bekannt, daß das Bromatom in den α -Bromfettsäuren wesentlich leichter abgegeben wird als in denjenigen Verbindungen, welche, wie die vorliegenden, das Halogenatom möglichst weit vom Carboxyl enthalten. Gerade weil die letzteren, den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildenden Verbindungen das Bromatom bedeutend fester halten als die α -Verbindungen, wäre es vollkommen unmöglich gewesen, aus den α -Verbindungen einen Schluß auf die vorliegenden Verbindungen zu machen, wobei noch wiederum zu berücksichtigen war, daß ja über das Verhalten der isomeren Verbindungen nach der Literatur nichts bekannt war.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem durch Patent 180622 geschützten Verfahren die hochmolekularen Monojodfettsäuren durch die Monobrombehen- oder -stearinsäuren ersetzt, die durch Anlagerung von Bromwasserstoff an diejenigen entsprechenden ungesättigten Säuren entstehen, deren Doppelverbindung von der Carboxylgruppe, wie bei der Erucasäure und der Ölsäure, durch eine Mehrzahl von Kohlenstoffatomen getrennt ist.

No. 186740. (F. 20968.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren.

Vom 1. Dezember 1905.

Ausgelegt den 28. Februar 1907. — Erteilt den 21. Mai 1907.

Bekanntlich werden die Monobromfettsäuren durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren hergestellt. Da sich aber Bromwasserstoff durch Einwirkung von Säuren auf Brommetalle nicht rein herstellen läßt, so müssen zu seiner Gewinnung umständliche und kostspielige Verfahren angewendet werden.

Es wurde nun gefunden, daß man die Monobromfettsäuren ganz unerwartet auf einfache und billige Weise und in vorzüglicher Reinheit erhält, wenn man auf ungesättigte Fettsäuren Bromwasserstoff in statu nascendi einwirken läßt. Man mischt zu diesem Zwecke z. B. die ungesättigte Fettsäure mit einem Brommetall und einer Säure, die imstande ist, aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen, rührt diese Mischung vorteilhaft mit einem organischen Lösungsmittel an und schüttelt bei erhöhter Temperatur längere Zeit durch.

Die Monobromfettsäuren entstehen so in besserer Ausbeute und größerer Reinheit als durch Anlagerung von fertigem Bromwasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

Beispiel 1.

100 Teile Erucasäure, 50 Teile Bromkalium, 18 Teile konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teile Eisessig werden bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit geschüttelt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und

die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Monobrombehensäure als weiße Masse zurück.

Beispiel 2.

100 Teile Ölsäure, 45 Teile Bromnatrium und 150 Teile eines 10 prozentigen Chlorwasserstoff enthaltenden Eisessigs werden bei etwas erhöhter Temperatur einige Zeit geschüttelt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgt wie in Beispiel 1. Die so gewonnene Monobromstearinsäure stellt ein gelbliches Öl dar.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise, wenn man von anderen ungesättigten Fettsäuren ausgeht.

An Stelle der Bromalkalien lassen sich auch andere Brommetalle verwenden. Ebenso können andere Säuren, die aus Brommetallen Bromwasserstoff frei machen, benutzt werden. Der Eisessig kann natürlich auch durch andere geeignete Verdünnungsmittel ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren, darin bestehend, daß man auf ungesättigte Fettsäuren Brommetalle in Gegenwart von solchen Säuren einwirken läßt, welche befähigt sind, aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen.

No. 187822. (F. 20837.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff.

Vom 1. November 1905.

Ausgelegt den 31. Januar 1907. — Erteilt den 17. Juni 1907.

Durch die deutsche Patentschrift 150434 ist ein Verfahren zur Darstellung von chlorjodhaltigen Fettsäuren und deren Salzen bekannt gegeben worden, ferner beschreiben die Patentschriften 132791 und 135043 ein Verfahren

zur Herstellung schwefel- und jodhaltiger Fettsäuren und die wasserlöslichen Salze dieser.

Für therapeutische und kosmetische Zwecke (Jodseifen u. dergl.) ist es nun aber wichtig, ein billiges und einfaches Verfahren zur Her-

stellung wasserlöslicher Salze der reinen Jodfettsäuren zu finden, frei von Chlor und Schwefel.

Es ist bekannt, daß sich Jodfettsäuren unter geeigneten Bedingungen durch Anlagerung von Jodwasserstoff an ungesättigte Fettsäuren herstellen lassen. Zu den bekannten Jodierungsmethoden ist es jedoch notwendig, Jodwasserstoff zuerst herzustellen, und da sich dieser, wie bekannt, nicht durch Einwirkung von Säuren auf die Jodmetalle herstellen läßt, sondern auf dem Umwege über die Phosphorverbindungen oder nach anderen umständlichen Methoden gewonnen werden muß, so sind diese Jodierungsverfahren technisch schwer ausführbar und kostspielig. In Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie I. 2, S. 309 ist zwar beiläufig erwähnt, daß man Jodwasserstoff erhalten könne, wenn man Schwefelsäure auf Jodbarium in wäßriger Lösung einwirken lasse; die Schwefelsäure wird bei dieser Reaktion dadurch, daß sich sofort unlösliches Bariumsulfat ausscheidet, unschädlich gemacht und kann durch den entstehenden Jodwasserstoff nicht mehr weiter reduziert werden. Bedingung bei dieser Reaktion ist jedoch, daß genau die dem Barium entsprechende Menge Schwefelsäure angewendet wird, denn bei einem Überschuß von Säure würde sofortige Zersetzung des Jodwasserstoffes eintreten. Diese Reaktion kann aber, abgesehen von diesen technischen Schwierigkeiten, auch wegen der Giftigkeit der Bariumsalze für die praktische Verwendung in größerem Maßstabe nicht in Betracht kommen.

Es wurde nun gefunden, daß man auf einfache und billige Weise zu diesen reinen Monojodfettsäuren gelangen kann, wenn man Jodmetalle in Gegenwart von Säuren auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von Wasser einwirken läßt.

Nach der britischen Patentschrift 1149/02 sollen durch ein ähnliches Verfahren aus Fetten und Ölen jodierte wasserunlösliche Öle und Fettsäureester auch bei Gegenwart von Wasser entstehen, doch entsprechen die diesbezüglichen Angaben, wie festgestellt wurde, nicht den Tatsachen und sind auch schon von anderer Seite (vergl. Patentschrift 159748, Kl. 12) angezweifelt worden. Schon ziemlich geringe Wassermengen beeinflussen die Jodaufnahme ungünstig, während größere Mengen Wasser dieselbe vollständig verhindern können. Fügt man z. B. die in dem unten gegebenen Beispiel 1 verwendete Salzsäuremenge nicht als Gas, sondern als konzentrierte wäßrige Salzsäure zu, so wird nicht die theoretische Menge Jod, sondern nur etwa 14 pCt Jod aufgenommen, während unter Anwendung von verdünnterer Salzsäure, z. B. der Salzsäuremenge des Beispiels 1 in 350 bis

400 g Wasser, überhaupt keine Jodierung mehr stattfindet.

Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen reinen Monojodfettsäuren bilden farblose oder gelbliche Öle oder leicht schmelzende feste Körper. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind weiße bis gelblichweiße, seifenähnliche Pulver.

Sie sollen zu therapeutischen und kosmetischen Zwecken (Jodseife usw.) Verwendung finden.

Zur Ausführung des neuen Verfahrens verfährt man im allgemeinen wie folgt: Man mischt die ungesättigte Fettsäure mit einer Mineral- oder organischen Säure, fügt ein Jodmetall hinzu und rührt diese Mischung zweckmäßig mit einem organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Eisessig, Äther usw. an. Schüttelt man nun, am besten im geschlossenen Gefäß, bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit, so kann man aus dem Reaktionsgemisch durch Waschen mit Wasser und Extraktion mit Äther die Jodfettsäure in reiner Form isolieren. Für alle hier in Betracht kommenden Säuren gilt die allgemeine Regel, daß die stärksten, z. B. Chlorwasserstoffsäure, die ungesättigten Fettsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig jodieren, während man bei Verwendung weniger starker, besonders der organischen Säuren, die Temperatur und die Einwirkungs-dauer entsprechend erhöhen muß. Selbstverständlich kann man auch Gemische von Säuren verwenden. Voraussetzung ist in allen Fällen nur, daß die verwendeten Säuren eine stärkere Acidität als die einbasischen Fettsäuren besitzen. Bei Verwendung fester ungesättigter Fettsäuren ist es in allen Fällen zweckmäßig (aber nicht notwendig), die Temperatur so hoch zu halten, daß die Fettsäure geschmolzen bleibt.

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

Beispiel 1.

Zu 500 g Erucasäure gibt man 330 g Jodnatrium und etwa 600 ccm Eisessig, die mit Chlorwasserstoff gesättigt sind. Man schüttelt bei 40 bis 50° etwa 2 bis 3 Tage lang, verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, scheidet die Salzlösung von dem darauf schwimmenden Öle, nimmt dieses mit Äther auf und wäscht jetzt wiederholt mit Wasser, welchem man zur Entfernung des in geringer Menge gebildeten freien Jods etwas schweflige Säure hinzufügt, bis das Waschwasser keine Jodreaktion mehr zeigt. Alsdann verdunstet man den Äther mit Hilfe eines Luftstromes, und es hinterbleibt die Monojodbehensäure in weißer, sehr reiner Form.

Beispiel 2.

500 g Ölsäure werden mit etwa 420 g Jodkalium, 100 g Oxalsäure und 600 ccm Benzol gemischt und 3 bis 4 Tage bei 70 bis 80° geschüttelt. Die Reinigung des Reaktionsgemisches und die Isolierung der Jodfettsäure erfolgt genau wie in Beispiel 1.

Auch diese Säure wird in sehr reiner Form erhalten.

An Stelle der Jodalkalien lassen sich auch andere Jodmetalle verwenden, ebenso sind anstatt der Chlorwasserstoffsäure andere Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, und für Oxalsäure andere organische Säuren,

wie z. B. Weinsäure, Benzolsulfosäure usw., verwendbar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff, darin bestehend, daß man auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von Wasser Jodmetalle in Gegenwart von solchen Säuren oder Säuregemischen einwirken läßt, deren Acidität stärker als diejenige der einbasischen Fettsäuren ist.

No. 188434. (F. 21429.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren.

Vom 4. März 1906.

Ausgelegt den 11. April 1907. — Erteilt den 1. Juli 1907.

Es wurde nun gefunden, daß die bisher unbekanntesten Ester der hochmolekularen Monojodfettsäuren wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzen. Sie können im Gegensatz zu den freien Jodfettsäuren zu subkutanen Einspritzungen benutzt werden. Vor den z. B. in der Patentschrift 96495 beschriebenen Produkten weisen sie den Vorzug der geringeren Zähigkeit, größeren Haltbarkeit, Reinheit und der Abwesenheit von Chlor auf. Zur Darstellung der neuen Ester verfährt man in der Weise, daß man die hochmolekularen Jodfettsäuren mit esterifizierenden Mitteln behandelt. Die glatte Ausführbarkeit des Verfahrens ist überraschend, da man befürchten mußte, daß dabei durch die Einwirkung der Esterifizierungsmittel eine Jodspaltung eintreten würde.

Aus der bekannten Esterifizierung der β -Jodpropionsäure mit Hilfe von alkoholischer Salzsäure konnte kein Schluß auf die Möglichkeit der Esterifizierung der hochmolekularen Monojodfettsäuren gezogen werden. Der Unterschied zwischen den niedrig und den hochmolekularen Fettsäuren ist in vieler Beziehung so groß, daß man Reaktionen, die für erstere bekannt sind, nicht ohne weiteres auch als gültig für letztere ansehen darf. Es bedurfte der Ausführung des Experiments, um Sicherheit darüber zu erlangen, ob sich die jodhaltigen hochmolekularen Fettsäuren so leicht und glatt esterifizieren lassen würden. In der britischen Patentschrift 11494/1902 ist ein Verfahren zur Darstellung der Ester von hochmolekularen Jod-

fettsäuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff an diese Ester beschrieben, also eine von der hier beschriebenen vollständig verschiedene Arbeitsweise. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Produkte, die sich besonders in Beispiel 3 dieser Patentschrift befinden, beweisen, daß es sich hier gar nicht um chemische Individuen, sondern um undefinierbare Gemische handelt. Es wird dort z. B. angegeben, daß man aus dem Methylester der Fettsäuren des Olivenöles einen jodfettsäuren Methylester mit einem Gehalt von 18 bis 19 pCt Jod gewinnen kann. Die ungesättigte Säure des Olivenöles ist die Ölsäure, und der Methylester der daraus entstehenden Jodstearinsäure mußte 30 pCt enthalten. Es folgt daraus, daß das Verfahren dieser britischen Patentschrift, deren Angaben auch schon in der Einleitung der deutschen Patentschrift 159748 als unrichtig bezeichnet wurden, nur zu unvollkommenen Resultaten führt. Sehr wahrscheinlich ist dieses unvollkommene Resultat auf den schädlichen Einfluß der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure zurückzuführen.

Im Gegensatz zu dem Inhalt dieser britischen Patentschrift handelt es sich bei dem vorliegenden Verfahren um die Herstellung von chemisch reinen Substanzen, die den ihnen zukommenden theoretischen Jodgehalt besitzen. Diese Tatsache ist für die therapeutische Verwendbarkeit der Körper von großer Wichtigkeit, da für sie die Höhe des Jodgehaltes von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die reinen

jodhaltigen Fettsäureester zeigen denn auch vor den in der britischen Patentschrift 11494/1902 beschriebenen chemisch undefinierbaren Gemischen wesentliche Vorzüge bei ihrer therapeutischen Verwendung.

Beispiel 1.

Äthylester der Jodbehensäure.

5 Teile Jodbehensäure werden mit 15 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird dann in viel Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Petroläther aufgenommen. Zur Entfernung etwa noch vorhandener freier Säure wird dann die Petrolätherlösung mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser mehrmals gewaschen, der Petroläther verdampft und die hinterbleibende hellgelbe ölige Flüssigkeit im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Ester kristallisiert beim Abkühlen auf 0°. Er kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther unter jedesmaliger guter Abkühlung in reinem Zustand in Form von weißen, etwas glänzenden Kriställchen, die unter dem Mikroskop als dünne Prismen erscheinen, erhalten werden. Schmelzpunkt 29°. Jodgehalt 25,6 pCt (Theorie 25,65 pCt). Er ist fast geruch- und geschmacklos.

Genau ebenso wird der Methylester der Jodbehensäure bei Anwendung von Methylalkohol gewonnen. Er besitzt ganz ähnliche Eigenschaften.

Beispiel 2.

Äthylester der Jodstearinsäure.

Zur Darstellung des Äthylesters der Jodstearinsäure verfährt man genau wie in Beispiel 1 angegeben unter Benutzung von Jodstearinsäure. Der Ester ist ein hellgelbes Öl von schwach obstartigem Geruch. Die Jodstearinsäure wurde durch Anlagerung von Jodwasserstoff an reinste Kahlbaumsche Ölsäure erhalten.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung von anderen hochmolekularen Jodfettsäuren, wie z. B. der durch die Einwirkung von Jodnatrium auf α -Brompalmitinsäure erhältlichen α -Jodpalmitinsäure. Der Äthylester dieser Säure stellt ein schwach rötlich-gelb gefärbtes Öl von eigenartigem Geruch dar.

Selbstverständlich kann man auch andere Esterifizierungsmethoden anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren, darin bestehend, daß man hochmolekulare Monojodfettsäuren mit esterifizierenden Agenzien behandelt.

PATENTANMELDUNG C. 13419. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung.

Vom 25. Februar 1905.

Ausgelegt den 13. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung haltbarer Jodpräparate aus Fetten durch Jodierung, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettkörper, deren

mittlere Hübelsche Jodzahl höchstens 45 beträgt, mit chlorfreien Jodierungsmitteln in erschöpfender Weise behufs Herstellung der gesättigten Jodfette behandelt.

PATENTANMELDUNG C. 13420. KL. 12 o.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Bromfetten und Jodfetten durch Bromieren bzw. Jodieren von Fetten.

Vom 25. Februar 1905.

Ausgelegt den 11. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bromfetten und Jodfetten durch Bromieren bzw. Jodieren von Fetten, dadurch gekennzeichnet, daß man

als Bromierungsmittel Brom in Gegenwart von Bromsäure oder als Jodierungsmittel Jod in Gegenwart von Jodsäure verwendet.

No. 193189. (U. 2909.) KL. 12 o. FERDINAND ULZER UND JAROSLAV BATIK
IN WIEN.

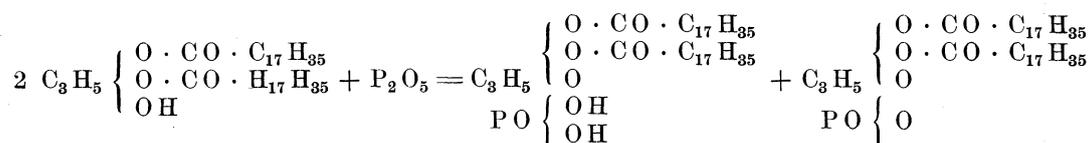
Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyceriden von Fettsäuren oder Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphorpentoxyd.

Vom 17. Juli 1906.

Ausgelegt den 22. August 1907. — Erteilt den 11. November 1907.

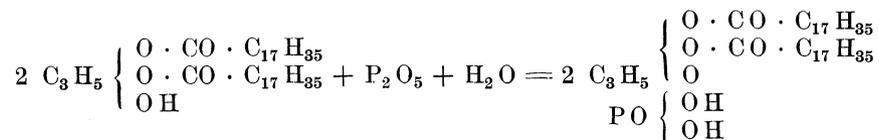
Nach Hundeshagen (Journ. f. prakt. Chem. 1883, S. 233) soll eine Distearylglyzerinphosphorsäure erhalten werden, indem ungefähr gleiche Gewichtsmengen Distearin und Phosphorsäureanhydrid einige Stunden lang auf 100 bis 110° C erhitzt werden, wobei die Masse eine

bräunliche Färbung annimmt. Hundeshagen ist der Meinung, daß sich hierbei neben Distearylglyzerinphosphorsäure auch ein Meta-phosphorsäure-Distearylglyzerinäther nach der Gleichung:



bildet. Aus dieser Mischung soll nach Hundeshagen in sehr komplizierter Weise die Distearylglyzerinphosphorsäure isoliert werden. Versuche der Herstellung einer Distearylglyzerinphosphorsäure nach der Vorschrift von Hundeshagen

mißlingen, wenn absolut trockenes Diglycerid und absolut wasserfreies Phosphorpentoxyd benutzt wurden, was auch leicht erklärlich ist, weil, wie aus der Gleichung

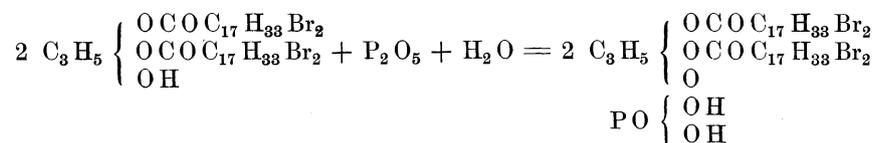


ersichtlich ist, zum glatten Verlaufe der Reaktion unbedingt ein Molekul Wasser erforderlich ist.

Man gelangt dagegen einfach und glatt sofort zu einem technisch reinen Produkte in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man dieses Reaktionswasser der Mischung von Diglycerid und Phosphorpentoxyd vorsichtig unter Umrühren zutropft. Beispielsweise werden zur Gewinnung einer Distearylglyzerinphosphorsäure zweckmäßig in 100 g eben geschmolzenes Distearin 11,34 g Phosphorpentoxyd eingetragen und langsam unter Vermeidung einer bedeutenden Erwärmung und ständigem Rühren 1,44 g Wasser zugetropft. Hierauf wird noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt, wonach die nur ganz wenig gefärbte Distearylglyzerinphosphor-

säure in nahezu theoretischer Ausbeute gebildet ist. Die so hergestellte Distearylglyzerinphosphorsäure zeigte einen Schmelzpunkt von 58,5° C, eine Säurezahl von 162,6 und eine Verseifungszahl von 321,8. Die letzten Konstanten stimmen mit den für Distearylglyzerinphosphorsäure berechneten (Säurezahl 158,6 und Verseifungszahl 317,2) gut überein. Die Distearylglyzerinphosphorsäure stellt eine feste, fettähnliche Masse, die Dioleinglyzerinphosphorsäure ein bräunliches Öl dar.

Als Beispiel für die Herstellung einer Halogen enthaltenden Glycerinphosphorsäure sei die Verarbeitung des Dibromstearinsäurediglyzerides und des Dijodstearinsäurediglyzerides angeführt. Entsprechend der Gleichung:

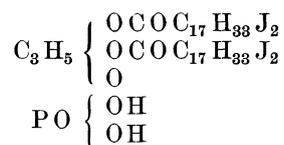


werden zweckmäßig in 100 g des Dibromstearinsäurediglyzerides 7,52 g Phosphorpentoxyd eingegrührt und unter ständigem Rühren

0,95 g Wasser vorsichtig zugetropft. Hierauf wird noch am Wasserbade durch einige Zeit hindurch erwärmt. Die Dibromstearylglyzerin-

phosphorsäure stellt eine bräunliche, butterähnliche Masse von der Säurezahl 109,3 und der Verseifungszahl 218,6 dar.

Zur Herstellung der Dijodstearyl-glycerinphosphorsäure



werden zweckmäßig in 100 g Dijodstearinsäure-diglyzerid 6,26 g Phosphor-pentoxyd eingebracht und unter fortgesetztem Rühren 0,8 g Wasser vorsichtig zutropft, wonach am Wasserbade noch einige Zeit erwärmt wird. Die Dijodstearyl-glycerinphosphorsäure stellt eine braune Fettmasse von der Säurezahl 92,7 und der Verseifungszahl 185,4 dar.

Das Diglyzerid der Dibromstearinsäure wurde in der Weise dargestellt, daß in 100 g in Eis gekühltes Diolein eine Lösung von 51,2 g Brom in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff langsam unter ständigem Umrühren zutropft wird.

Das Diglyzerid der Dijodstearinsäure wurde aus Dijodstearinsäure und Glycerin in der Weise dargestellt, daß 100 g Dijodstearinsäure mit 20 g Glycerin im Vakuum erhitzt wurden.

Diglyzerid und Glycerinüberschuß wurden mit Petroläther, in welchem sich das erstere löst, getrennt.

In gleich einfacher Weise gelingt die Herstellung der Glycerinphosphorsäuren gemischter Fettsäurediglyzeride, z. B. eines Palmitostearyl-glyzerides.

Zu erwähnen ist noch, daß die Reaktion auch in der Lösung der Diglyzeride in indifferenten Lösungsmitteln, wie beispielsweise Petroläther, glatt gelingt.

Die nach der vorstehenden Beschreibung dargestellten substituierten Glycerinphosphorsäuren bilden sehr gute Fettemulgierungsmittel.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern aus den Diglyzeriden von Fettsäuren oder von Brom- oder Jodfettsäuren und Phosphor-pentoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird, indem man zweckmäßig zwei Moleküle Diglyzerid und ein Molekül Phosphor-pentoxyd vermischt, das zur Reaktion nötige Wasser (zweckmäßig ein Molekül) unter Rühren und eventueller Kühlung nach und nach zutropft und hierauf, wenn nötig, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

No. 193219. (K. 33570.) KL. 12 o. DR. ALEXANDER KLEIN IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivates.

Vom 15. November 1906.

Ausgelegt den 29. Juli 1907. — Erteilt den 11. November 1907.

Wenn man Cantharidentinktur oder eine Lösung von Cantharidinsäure mit Quecksilberchloridlösung mischt, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher bereits früher dargestellt war, und welcher durch seine Wirkung bei Gallen der Pferde, vor allem bei Überbein und Kochenneubildungen und ähnlichen Auswüchsen als ätzendes Mittel sehr gute Dienste leistet. Es würde nun von großer Wichtigkeit sein, dem Körper noch Jod in einer beständigen Form zuzusetzen. Man erreicht dies auf folgende sehr einfache Weise, welche gestattet, dem Niederschlage größere Mengen Jod zu inkorporieren.

Zu 100 ccm Cantharidentinktur oder zu einer genau neutralisierten alkoholischen Lösung von 10 g Cantharidinsäure setzt man allmählich ein inniges, pulveriges Gemisch von 50 g Quecksilberchlorid und 25 g reinem Jod. Das Gemisch wird rasch gelöst, erzeugt aber bei einigem Stehen einen weißen Niederschlag von

Quecksilbercantharidinat. Kocht man indessen das Gemisch auf, ehe das Cantharidinat sich abscheidet, jedoch unter Vermeidung jeden Jodverlustes, so entsteht eine braune, klare Flüssigkeit, welche keinen Niederschlag absetzt, und aus der, wenn man das ungebundene Jod durch etwas schwefligsaures Natrium wegnimmt, sofort ein dicker, gelblichweißer Niederschlag von Quecksilber-Jodcantharidinat zu Boden fällt. Er kann trocken oder noch feucht, in Alkohol und anderen Arzneitragern verteilt, zur Anwendung gelangen.

Daß es sich hierbei um eine chemische Verbindung handelt, geht aus der Menge der zur Jodbindung nötigen Natriumthiosulfatlösung hervor. 10 ccm der erwähnten gekochten braunen Lösung wurden mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert; es wurden dazu 18 ccm gebraucht. Nach der Berechnung müßte die vorhandene Menge Jod in 10 ccm Lösung (= 2,5 g Jod) im ganzen 200 ccm $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃.

zur Bindung nötig haben; also waren im ganzen etwa 23 g Jod gebunden worden. Erhitzt man das gelblichweiße Pulver im Glasrohr, so verbrennt es zum Teil und hinterläßt eine poröse Kohle; zugleich aber entsteht ein goldgelbes Sublimat, welches unschwer als Mercurijodid erkannt wird, da es beim Schütteln des Glases und beim Reiben mit einem Glasstabe rot wird. Sowohl der getrocknete als auch der in der Flüssigkeit oder einem anderen Mittel suspendierte Niederschlag soll in der Veterinärpraxis als Mittel gegen Knochenneubildungen u. dgl. Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Jod und Quecksilber enthaltenden Cantharidinsäurederivates, dadurch gekennzeichnet, daß man neutralisierte Cantharidinsäure oder an deren Stelle Cantharidentinktur mit einem großen Überschuß von Quecksilberchlorid und gepulvertem Jod in der Hitze behandelt und das Reaktionsprodukt von dem freien ungebundenen Jod befreit.

PATENTANMELDUNG W. 27400. KL. 12 o. FIRMA JOHANN A. WÜLFING IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer kristallisierten wasserfreien Doppelverbindung von Glukose und Jodnatrium.

Vom 16. März 1907.

Ausgelegt den 9. Dezember 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer kristallisierten wasserfreien Doppelverbindung von Glukose und Jodnatrium, darin bestehend, daß

man die Lösung von Jodnatrium und Glukose in Äthylalkohol von wenigstens 80 Gewichtsteilen zur Kristallisation bringt.

PATENTANMELDUNG S. 9474. KL. 12 o. DR. OTTO STILLICH IN KREFELD.

Verfahren zur Darstellung von Sulfoacetylverbindungen aromatischer Amine.

Vom 5. April 1905.

Zurückgezogen Dezember 1906.

Ausgelegt den 20. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Sulfoacetylverbindungen aromatischer Amine, dadurch gekennzeichnet, daß man die sulfoessigsäuren Salze der aromatischen Amine erhitzt.

Vergl. die Darstellung der gleichen ω -Sulfo-säuren des Acetanilids und Phenacetins aus der ω -Chloracetverbindung nach D. R. P. 79174, B. IV, S. 1154. Die Einführung von Sulfogruppen sowohl in den Benzolkern wie in die Seitenkette behufs Erzielung einer größeren Löslichkeit hat keine pharmazeutisch brauchbaren Resultate ergeben. Über Darstellung von Sulfoessigsäure siehe D. R. P. 185183.

No. 163034. (A. 10820.) KL. 12 o.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

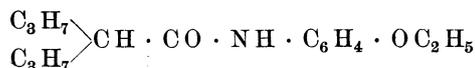
Verfahren zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin.

Vom 20. März 1904.

Ertoschen Juli 1906.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß man durch Einwirkung von Dipropylelessigsäure auf p-Phenetidin die Dipropylacetverbindung des p-Phenetidins:



erhalten kann. Bei näherer Untersuchung dieses Körpers hat sich gezeigt, daß er nicht nur die antifebrile Wirkung der Derivate des Phenetidins, wie z. B. des Phenacetins, sondern auch eine schlafherzeugende Wirkung besitzt.

Die bisherigen Versuche, derartige, d. h.

gleichzeitig antifebril und hypnotisch wirkende Körper zu erzeugen, sind bislang erfolglos gewesen. So ist z. B. vergeblich versucht worden, die unangenehme Wirkung des Chloralhydrats auf das Nervensystem durch Kondensation von Chloralhydrat mit p-Acetamidophenoxyacetamid zu verringern (vergl. Patentschrift 96492 und Fränkel, Arzneimittel-Synthese 1901, S. 336).

Beispiel:

12 Gewichtsteile Dipropyl-essigsäure werden mit 8 Gewichtsteilen p-Phenetidin 15 Stunden lang am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Darauf wird die Reaktionsmasse zur Entfernung von etwas unverändertem dipropyl-essigsäurem p-Phenetidin mit wenig heißem Wasser behandelt, das ungelöst bleibende Dipropylacet-p-phenetidin getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz besitzt

den Schmelzpunkt 147°; sie ist in heißem Wasser schwer, in heißem Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die klinische Untersuchung des Produktes hat ergeben, daß es bei akutem und chronischem Rheumatismus mit gutem Erfolg verwendbar ist, da es ähnlich wie das Antipyrin sowohl hypnotische wie schmerzlindernde Wirkungen besitzt und auch bei nervösen Schmerzen in seiner Wirkung nicht versagt, sondern vielmehr durch seine leicht schlafmachende Eigenschaft ganz besonders indiziert ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dipropylacet-p-phenetidin durch Erhitzen von Dipropyl-essigsäure mit p-Phenetidin.

Fr. P. 354619 vom 14. März 1905.

No. 165311. (A. 10819.) Kl. 12 o.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin.

Vom 20. März 1904.

Erlöschten Juli 1906.

Ausgelegt den 10. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von Dialkylmalonylchlorid auf Phenetidin dialkylierte Malonylphenetidine entstehen. Man läßt zu diesem Zweck zu einer 2 Molekul entsprechenden Menge von p-Phenetidin, welches z. B. in Benzol gelöst sein kann, unter Kühlung die 1 Molekul entsprechende Menge Dialkylmalonylchlorid zutropfen. Nach kurzem Erhitzen wird der aus salzsaurem Phenetidin und Dialkylmalonylphenetidin bestehende Niederschlag abgesaugt, mit warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt und das zurückbleibende Dialkylmalonylphenetidin durch Umkristallisieren gereinigt.

Klinische Versuche sowie Versuche an Tieren haben nun ergeben, daß diese Dialkylmalonylderivate des Phenetidins neben der zu erwartenden antipyretischen Wirkung auch noch eine schlafmachende Wirkung besitzen. Diese Eigenschaft der vorliegenden Phenetidinderivate war nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu erwarten.

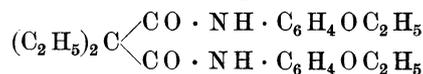
Aus der von Emil Fischer und von Mehring veröffentlichten Abhandlung: „Die Therapie der Gegenwart, Jahrgang 1903, S. 97ff.“ ist lediglich zu ersehen, daß die Darstellung schlafzeugender Produkte in der Harnstoffgruppe nur dann möglich ist, wenn eine Kombination des Harnstoffrestes mit einem anderen Rest erfolgt, der mehrere Alkylgruppen enthält.

Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Produkte sind aber keine Harnstoffderivate, sondern Derivate des Phenetidins; ihre Wirkung war deshalb aus der erwähnten Abhandlung nicht zu entnehmen.

Die Produkte sind im übrigen auch von ganz anderer Art als diejenigen, welche in der Patentschrift 96492 beschrieben sind. Dieses Patent betrifft die Darstellung von Kondensationsprodukten aus Chloralhydrat und p-Acetamidophenoxyacetamid; es handelt sich hier darum, die Nebenwirkung des Chloralhydrates, das an sich schon eines der stärksten Schlafmittel ist, auf das Nervensystem zu paralysieren. Im vorliegenden Falle wird dagegen durch die eigenartige Kombination eine hypnotische Wirkung erzeugt, welche den beiden Komponenten an sich nicht zukommt.

Beispiel 1.

Diäthylmalonylphenetidin:

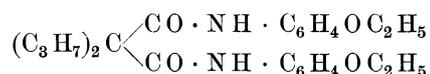


wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von 72 Teilen p-Phenetidin in 300 Teilen Benzol unter guter Kühlung 18 Teile Diäthylmalonylchlorid zutropfen läßt. Schließlich wird auf dem siedenden Wasserbade eine Stunde erhitzt.

Man nutsch den aus salzsaurem p-Phenetidin und Diäthylmalonylphenetidin bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit Benzol und dann zur Entfernung des salzsauren Phenetidins mit warmem Wasser, dem etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt ist, aus. Das ungelöst zurückbleibende Diäthylmalonyl-p-phenetidin wird aus Äthylalkohol umkristallisiert. Es bildet feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Beispiel 2.

Dipropylmalonyl-p-phenetidin:



wird erhalten, wenn man genau in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 25 Teile Dipropyl-

malonylchlorid vom Siedepunkt 221 bis 230° auf 56 Teile p-Phenetidin, gelöst in 300 Teilen Benzol, einwirken läßt. Dipropylmalonyl-p-phenetidin kristallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, ist in heißem Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich.

Die neuen Verbindungen sollen in der Medizin Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin durch Einwirkung von Dialkylmalonylchlorid auf p-Phenetidin.

Fr. P. 360864 vom 15. März 1905.

PATENTANMELDUNG C. 13844. Kl. 12 p. DR. MAX CONRAD IN ASCHAFFENBURG.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-4-dialkyl-3-5-diketo- und -5-imino-3-ketopyrazolidinen.

Vom 29. Juli 1905.

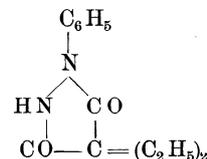
Zurückgezogen August 1906.

Ausgelegt den 10. Mai 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-4-dialkyl-3-5-diketo und -5-imino-3-ketopyrazolidinen, darin bestehend, daß man Dialkylmalonsäureester oder Dialkylmalonaminsäureester bezw. Dialkylcyanessigester mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Alkalialkoholaten, Alkalimetallen oder deren Amiden kondensiert.

Bezüglich näherer Angaben über die Verbindungen



usw., von denen man eventuell Veronalwirkungen erwarten konnte, vergl. M. Conrad und A. Zart, Ber. 39, 2284.

PATENTANMELDUNG S. 20561. Kl. 12 p. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE ANCT. GILLIARD, P. MONNET & CARTIER IN ST. FONS B. LYON.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolon.

Vom 19. Januar 1905.

Ausgelegt den 8. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolon, darin bestehend, daß man 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon (4-Aminoantipyrin) unmittelbar oder in Gegenwart geeigneter indifferenten Lösungsmittel mit Dialkylsulfaten behandelt.

Fr. P. 362465 vom 17. Januar 1906. Für die Darstellung des 4-Dimethylaminoantipyrins (Pyramidons) empfiehlt sich die direkte Methylierung von 4-Aminoantipyrin wegen dessen außerordentlicher Oxydationsneigung (zu Rubazonsäure) nicht; indirekte Methylierungsmethoden sind in den folgenden D. R. P. 184850, 189842 beschrieben. Über die Darstellung des Pyramidons aus 4-Bromantipyrin und Dimethylamin sowie aus 4-Amino-5-chlorpyrazol vergl. D. R. P. 145603, 153861, B. VII, S. 635, 637.

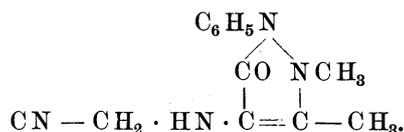
No. 184850. (F. 21835.) KL. 12 p. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyryldimethylamin.

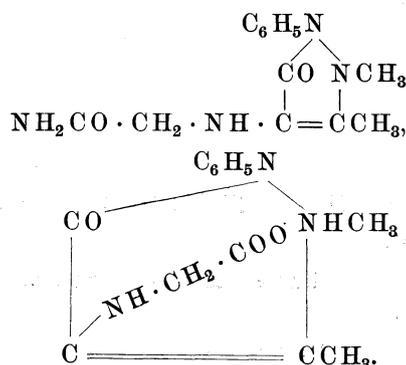
Vom 31. Mai 1906.

Ausgelegt den 14. Januar 1907. — Erteilt den 2. April 1907.

Durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure auf 4-Antipyrylamin (= 4-Amino-1-phenyl-2·3-dimethyl-5-pyrazolon) erhält man das bisher noch nicht beschriebene 4-Antipyrylcyanmethylamin:



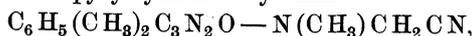
Aus diesem entsteht unter der Einwirkung von Säuren sukzessive das Amid der Antipyrylaminoessigsäure und eine Verbindung, die als Betaïn aufzufassen sein dürfte; den beiden Verbindungen kommen also die folgenden Konstitutionsformeln zu:



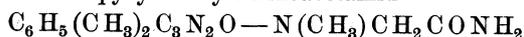
Die letztgenannte, betaïnartige Verbindung ist auffallend beständig und es gelingt nicht, aus ihr durch Erhitzen mit Säuren Kohlensäure abzuspalten, die Herstellung eines methylierten Antipyrylamins aus dem Antipyrylcyanmethylamin gelingt also zunächst nicht.

Es wurde indes gefunden, daß diese Verhältnisse sich ändern, wenn das Antipyrylcyanmethylamin oder dessen vorerwähnte Umwandlungsprodukte einer Methylierung unterworfen werden. Bei solcher Methylierung entstehen die Verbindungen:

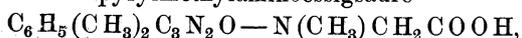
Antipyrylcyanmethylamin



Antipyrylmethylaminoacetamid



und Antipyrylmethylaminoessigsäure



Friedländer. VIII.

welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht Kohlensäure abspalten und das bekannte, als Medikament verwertbare Antipyryldimethylamin liefern.

Die Ausgangsprodukte des neuen Verfahrens können auf folgende Weise gewonnen werden:

Eine Lösung von 600 g 4-Antipyrylamin in 600 g Wasser wird mit 228 g Formaldehyd 40 prozentig vermischt, worauf sich das Methylantipyrylamin ölig abscheidet. Nach einstündigem Stehen gießt man die wäßrige Lösung ab und löst den öligen Anteil in 765 g Natriumbisulfitlösung von 43 pCt unter gelindem Erwärmen. Dann werden 210 g gepulvertes Cyankalium 98prozentig zugegeben und die erhaltene Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei scheidet sich auf der Salzlösung eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten kristallisiert. Nach dem Erkalten gießt man die wäßrige Lösung ab und kristallisiert das ausgeschiedene Antipyrylcyanmethylamin aus Benzol um. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, leicht löslich in heißem Wasser und Benzol, sowie in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure geht das Antipyrylcyanmethylamin durch Aufnahme von Wasser in Antipyrylaminoacetamid über. Diese Verbindung ist in Benzol erheblich schwerer löslich als das Nitril; sie kann durch Umkristallisieren aus Alkohol oder viel Wasser gereinigt werden und bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 194°. In verdünnten Säuren ist das Amid leicht löslich.

Antipyrylaminoacetamid und Antipyrylcyanmethylamin gehen beide beim Kochen mit Salzsäure in die oben erwähnte, über 300° schmelzende, als Betaïn bezeichnete Verbindung über; sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Alkohol wird sie in glänzenden Nadelchen kristallisiert erhalten.

120 g Antipyrylcyanmethylamin, 120 g Methylalkohol und 71 g Jodmethyl werden eine Stunde im geschlossenen Gefäß auf 80° erhitzt. Hierauf wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Soda stark alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert; der Rückstand erstarrt beim Stehen

oder Reiben mit dem Glasstab kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Äther wird das Antipyryleyandimethylamin rein erhalten. Farblose Kriställchen, die bei 75° schmelzen. In kaltem Wasser, in Äther und Ligroin ist die Verbindung schwer löslich, leichter in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt.

In analoger Weise entsteht das Antipyrylmethylaminoacetamid aus Antipyrylaminoacetamid, das, aus Benzol kristallisiert, Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° bildet; es ist in kaltem Wasser und in Chloroform leicht löslich, dagegen schwer löslich in kaltem Benzol, Äther oder Ligroin. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man Antipyryleyandimethylamin mit verdünnter Salzsäure erwärmt.

Beim Methylieren des Betaïn bedarf es wegen dessen Schwerlöslichkeit einer längeren Reaktionsdauer. Die entstehende Antipyrylmethylaminoessigsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihr Natriumsalz ist in Chloroform löslich und sehr hygroskopisch.

Zum Zwecke einer Umwandlung dieser

Verbindungen in 4-Antipyryldimethylamin verfährt man beispielsweise wie folgt:

Man erhitzt Antipyryleyandimethylamin mit der fünffachen Menge 10 prozentiger Salzsäure 10 bis 12 Stunden auf 140 bis 150°, versetzt sodann die salzsaure Lösung mit überschüssigem Ätznatron und nimmt das Antipyryldimethylamin mit Benzol auf.

Antipyrylmethylaminoessigsäures Natrium wird mit 6 Teilen einer 7 prozentigen Schwefelsäure 10 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Übersättigen der erhaltenen Lösung mit konzentrierter Natronlauge kann das Antipyryldimethylamin mit Benzol aufgenommen werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyryldimethylamin, darin bestehend, daß man Antipyryleyanmethylamin oder dessen durch Aufnahme von Wasser entstehende Umwandlungsprodukte methyliert und aus den Methylderivaten durch Erhitzen mit Säuren Kohlen säure abspaltet.

No. 189842. (F. 22828.) Kl. 12 p. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.

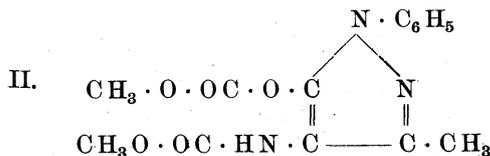
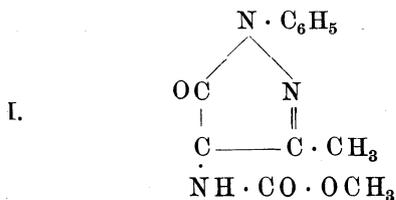
Vom 11. Januar 1907.

Ausgelegt den 6. Juni 1907. — Erteilt den 2. September 1907.

Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon eignet sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit — schon durch den Sauerstoff der Luft wird es in Rubazonsäure übergeführt — nicht zur technischen Verarbeitung.

An Stelle des sauerstoffempfindlichen 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons kann man aber seine Säure- und Alkylderivate zur Methylierung verwenden, von denen nachstehend einige beschrieben sind:

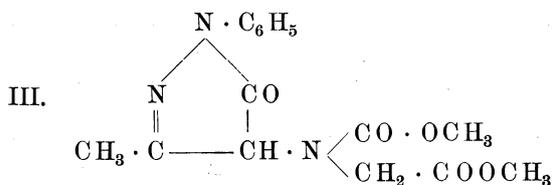
Das 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon (I) und das 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylkarbonat (II):



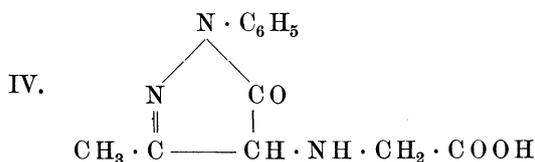
wird erhalten, wenn man auf eine alkalische Lösung des 1-Phenyl-3-Methyl-4-amino-5-pyrazolons 1 oder 2 Molekul Chlorameisensäuremethylester, zweckmäßig unter Luftabschluß, einwirken läßt. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-methylurethano-5-pyrazolon kristallisiert aus Alkohol in Blättchen oder Nadelchen vom Schmelzpunkt 198 bis 199°. In verdünnter Natronlauge löst es sich und wird durch Säuren wieder gefällt. 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylkarbonat ist in verdünnter Natronlauge unlöslich; es kristallisiert aus Benzol in feinen Nadelchen, die bei 153 bis 154° schmelzen.

Ein Alkylderivat des 4-Acetylaminopyra-

zolons ist das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessig-
estermethyleurethan-5-pyrazolon (III):

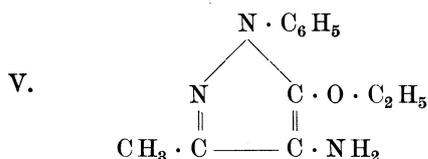


dieses entsteht, wenn man auf 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon oder auf 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolomethylkarbonat Chloressigsäuremethylester bei Gegenwart von Natriummethylat einwirken läßt. 1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessigsäuremethylestermethyleurethan-5-pyrazolon bildet aus Essigäther kristallisiert feine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 135 bis 136°. Diese Verbindung löst sich in Säure, wie in verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure läßt sich dieser Ester zur 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aminoessigsäure (IV):



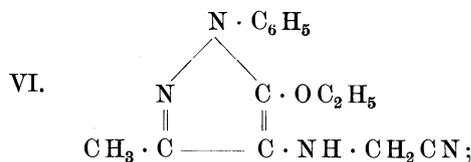
verseifen. Letztere kristallisiert aus heißem Wasser in schönen Blättchen, die bei 180° erweichen und bei 193 bis 194° unter Aufschäumen schmelzen.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxy-pyrazol (V):



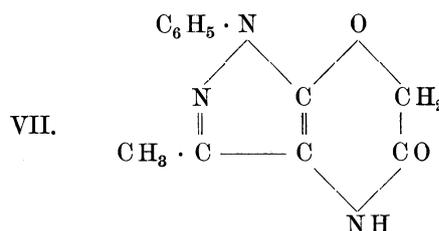
erhält man durch Reduktion aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-äthoxy-pyrazol. Letzteres entsteht aus 4-Benzolazo-5-chlorpyrazol durch Umsetzung mit Natriumäthylat. Das 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxy-pyrazol bildet ein bis jetzt nicht kristallisierendes Öl, das sich beim Stehen an der Luft rot färbt. Sein Chlorhydrat kristallisiert aus Alkohol in derben Kristallen vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. Die Benzoylverbindung bildet, aus Alkohol kristallisiert, Nadelchen, die bei 163 bis 164° schmelzen. Die Acetylverbindung kristallisiert aus Essigäther in Nadeln und schmilzt bei 99°.

Ein 4-Alkylderivat des Aminoäthoxy-pyrazols ist das 1-Phenyl-3-methyl-4-cyanmethyldamino-5-äthoxy-pyrazol (VI):



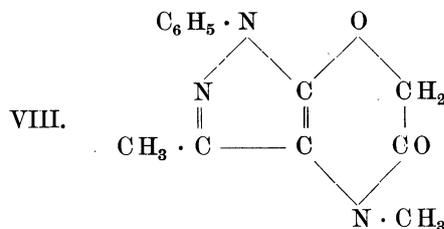
man erhält letzteres aus dem 4-Amino-5-äthoxy-pyrazol durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure. Es bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 109 bis 110°; es ist nicht löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Ein weiteres hierher gehöriges Derivat des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons erhält man aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon, wenn man auf dessen Alkalisalz Chloressigsäure einwirken läßt. Der so entstandene 1-Phenyl-3-methyl-4-nitropyrazol-5-oxyessigester geht durch Reduktion in das innere Anhydrid der 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-pyrazol-5-oxyessigsäure (VII):



tüber, analog der Bildung des Ketophenmorpholins aus o-Nitrophenoxyessigester.

Das Anhydrid der 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazol-5-oxyessigsäure bildet, aus Alkohol kristallisiert, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 230°. In Wasser ist diese Substanz sehr schwer löslich, leicht in starker Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhält man daraus das Monomethyl-derivat (VIII):



Nadelchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°; die sich beim Erwärmen mit Alkali lösen. In Wasser ist das methylierte Anhydrid sehr schwer löslich, leicht in heißem Alkohol.

Es sind dies Ausgangsprodukte, die sich zur Ausführung des Verfahrens als besonders geeignet erwiesen haben. Durch den Einfluß der methylierenden Mittel werden die Alkyl-

und Säurereste, die am Stickstoff oder Pyrazolon-sauerstoff gebunden sind, leicht abgespalten und man gelangt so zu dem wertvollen 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.

Beispiel 1.

Gleiche Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolon (I), Jodmethyl und Methylalkohol werden 10 bis 12 Stunden auf 125 bis 135° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung das 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon durch Ausschütteln mit Benzol entzogen. An Stelle des Urethano-pyrazolons kann man auch das 1-Phenyl-3-methyl-4-urethano-5-pyrazolonmethylkarbonat (II), das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminoessigestereurethano-5-pyrazolon (III), die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aminoessigsäure (IV) und das 1-Phenyl-3-methyl-4-methylaminopyrazol-5-oxyessigsäureanhydrid (VIII) verwenden.

Beispiel 2.

5 Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthoxy-pyrazol (V) werden mit 7 Teilen Dimethyl-

sulfat allmählich vermischt. Nachdem die Selbst-erwärmung aufgehört hat, wird das Gemenge noch einige Stunden bei Wasserbadtemperatur erwärmt und das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst. Man macht hierauf mit Natronlauge alkalisch, erwärmt kurze Zeit gelinde und schüttelt das 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon mit Benzol aus. Etwa vorhandenes 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon kann mittelst Benzaldehyd entfernt werden.

Das so erhaltene 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon wird aus Wasser und Alkohol umkristallisiert und bildet dann farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 108°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkyl- und Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons mit Methylierungsmitteln behandelt.

Fr. P. 377130 vom 24. April 1907.

No. 193632. (Sch. 27176.) Kl. 12p.

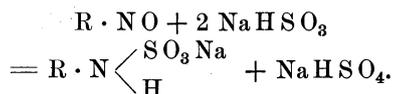
EMIL SCHEITLIN IN ALTSTETTEN B. ZÜRICH.

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon.

Vom 14. Februar 1907.

Ausgelegt den 16. September 1907. — Erteilt den 9. Dezember 1907.

Es wurde gefunden, daß 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon sich durch Behandeln mit Natriumbisulfit glatt in seine Sulfaminoverbindung überführen läßt. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Das entstandene NaHSO_4 wird durch überschüssiges NaHSO_3 in Na_2SO_4 verwandelt und es entweicht 1 Molekül SO_2 .

In der Literatur konnten weder Angaben gefunden werden, nach welchen eine Nitrosogruppe der Einwirkung von Natriumbisulfit in der Absicht unterworfen worden wäre, eine Sulfaminoverbindung darzustellen, noch solche, bei denen hierbei die Bildung eines derartigen Körpers beobachtet worden wäre. So entstehen

nach dem Verfahren der Patentschrift 71368, Kl. 22, aus Nitrosophenol und Natriumbisulfit p-Aminophenolmono- und -disulfosäuren, aber keine Sulfaminoverbindung.

Weil hat allerdings Sulfaminoverbindungen aus den Nitrokörpern durch Einwirkenlassen von 3 Molekül Natriumbisulfit erhalten (vergl. die Patentschriften 147552 und 151134, Kl. 12q), doch war es nicht vorauszusehen, daß diese Reaktion auch bei der Nitrosogruppe zum Ziele führt, und insbesondere ließ sich nicht vermuten, daß diese Reaktion beim Nitrosopyrazolon, einem Körper, der bekanntlich allen Reduktionsmitteln gegenüber recht unangenehme Eigenschaften aufweist (vergl. Berichte 17 [1884] S. 2039 und Patent 71261, Kl. 12), glatt verläuft. Die neue Reduktionsmethode, d. h. die Darstellung des Sulfaminoderivates, bietet große Vorteile, sie verläuft glatt, und die erzielten Ausbeuten sind nahe der Theorie. Das er-

haltene Produkt ist sofort ganz rein. Aus ihrer salzsauren, Kochsalz enthaltenden Lösung setzt sich die Sulfaminoverbindung in feinen Nadelchen ab und die ganze Flüssigkeit geseht bald zu einem dicken Kristallbrei. Die Kristalle sind weiß, im Schmelzröhrchen tritt bei etwa 140° eine Veränderung ein, wahrscheinlich infolge langsamer Umlagerung, erst bei 180 bis 190° färbt sich der Körper blaubraun bis schwarz und bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist die Sulfaminoverbindung in der Kälte recht beständig, in der Wärme (langsam bei 40 bis 50°, rasch auf dem Wasserbade) wird sie unter Bildung von schwefelsaurem Aminopyrazolon verseift. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper unter Gelbfärbung; bei mäßiger Wärme tritt keine Veränderung ein. Auf Zusatz von Wasser färbt sich die Flüssigkeit wie sehr verdünnte Permanganatlösung, ein Zeichen, daß sich schwefelsaures 4-Aminopyrazolon gebildet hat. Die Sulfaminoverbindung gibt mit Eisenchloridlösung eine intensive orangerote Färbung, welche sich von derjenigen Färbung, welche man aus Aminopyrazolon und Eisenchlorid erhält, scharf unterscheidet. Mit Alkalien bildet sich das Alkalisalz, welches in Wasser sehr leicht, in konzentrierten Alkalilaugen unlöslich ist. In Kochsalzlösung ist das Sulfaminopyrazolon unlöslich, in reinem Wasser löst es sich sehr langsam und sehr schwer, ebenso in Alkohol, während es in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das Sulfaminopyrazolon soll als solches sowie in Form seiner Salze als pharmazeutisches Präparat und in der Photographie Verwendung finden. Außerdem soll es als Ausgangsmaterial für die Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolon und anderen Derivaten dienen, wobei in vielen Fällen die Isolierung des Produktes nicht einmal notwendig ist.

Beispiel:

Die aus 188 Teilen 1-Phenyl-2·3-dimethyl-5-pyrazolon erhaltene Menge 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon, die man zweck-

mäßig gar nicht von der Lauge trennt, werden mit 1000 Volumteilen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit behandelt; die entstandene Lösung wird im offenen Gefäß oder unter Rückfluß oder zwecks Beseitigung der schwefligen Säure in Verbindung mit einer Luftpumpe gekocht, bis die Entwicklung der schwefligen Säure aufgehört hat und die Flüssigkeit nur noch schwach schwefelgelb gefärbt ist. Hierauf wird die Lösung offen oder im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Volumens eingedampft, je nachdem man bei der Darstellung des 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolons in konzentrierter oder verdünnter Lösung gearbeitet hat. Das baldige Ende des Eindampfens zeigt auch die sich bildende Haut von Natriumsulfat an.

Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit von dem auskristallisierten Natriumsulfat und versetzt mit 330 Volumteilen stärkster Salzsäure, wobei auch alles überschüssige Natriumbisulfit zerlegt wird und schweflige Säure entweicht. Nach 24 stündigem Stehen trennt man das ausgeschiedene 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon von der Mutterlauge durch scharfes Pressen und Waschen mit wenig Wasser und Alkohol. Nach längerem Stehen kristallisiert auch der Rest des Sulfaminopyrazolons aus und kann nachträglich gewonnen werden. Die Säure ist einbasisch, durch Neutralisieren mit Basen oder kohlen-sauren Salzen lassen sich leicht Salze darstellen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolon, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolon Natriumbisulfitlösung in der Wärme einwirken läßt und das so erhaltliche Natriumsalz des 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-sulfamino-5-pyrazolons durch Mineralsäuren zerlegt.

Fr. P. 378486 vom 5. Juni 1907.

No. 180120. (N. 7764.) Kl. 12 p.

DR. GIULIO NARDELLI UND DR. VINCENZO PAOLINI IN ROM.

Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.

Vom 31. März 1905.

Erloschen April 1907.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 3. Dezember 1906.

Bekanntlich kann man mit subkutanen Alkalijodideinspritzungen, obgleich die genannten Salze sehr leicht löslich sind, nie 2 bis 3 cg Jod einführen, da die Einspritzungen äußerst heftige Schmerzen hervorrufen.

Man hat daher diesen Einspritzungen Guajakol, beispielsweise in Form von Guajakolkarbonat, zugesetzt (siehe Lewin, *Pharmakologisch-Klinisches Handbuch*, Berlin, 1881, die Nebenwirkungen der Arzneimittel, S. 539, und Pouchet, *Pharmacodynamie*, I. Serie, S. 590 und 591). Trotz des Zusatzes von Guajakol (siehe *Handbuch des Professors Durante*, I. Auflage, 1894), das bekanntlich eine unempfindliche (analgetische) Fieberhitze hervorruft, (Marquat, *Traité élémentaire de Thérapeutique*, S. 290, Kapitel: Lokale Wirkungen; und *Pharmacopoea italiana* unter dem Titel: Direzione della Sanita Pubblica Farmacopea Ufficiale del Regno d'Italia, 2^e Edizione 1902), sind die Alkalijodideinspritzungen immer noch schmerzhaft, wie im *Arzneibuch von Rummo* und *Rubino*, 1896, und *Trattato di Patologica Chirurgica* des Professors Durante, Senator und Direktor der Königl. Chirurgischen Klinik zu Rom, angegeben ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates, nämlich des jodwasserstoffsäuren Salzes des 4-Dimethylamino-1-phenyl-2·3-dimethyl-5-pyrazolons, welches sich durch seine große Wasserlöslichkeit und seinen relativ hohen Jodgehalt anderen bekannten organischen Jodpräparaten gegenüber in vorteilhafter Weise auszeichnet.

Dieses neue jodhaltige Pyrazolonpräparat, das entweder unter die Haut bzw. in die Adern eingespritzt oder auch eingenommen werden kann, wird wie folgt dargestellt:

Zu einer gesättigten wäßrigen Lösung von Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon (1 Molekul) setzt man die stöchiometrische Menge rauchender Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 hinzu. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und die gebildete feste, weiße Masse mit einem aus gleichen Teilen Alkohol und Äther bestehenden Gemisch auf kaltem Wege ausgewaschen.

Die gewonnene kristallartige Masse schmilzt ohne Zersetzung bei etwa 205^o C, ist in kaltem Wasser sehr, in heißem Alkohol ziemlich, in

kaltem Alkohol sehr wenig löslich und in Benzol, Äther und Essigäther fast unlöslich.

Durch Ausfällen des Präparates mit Äther aus seiner Alkohollösung kann es einer erneuten Auskristallisierung unterworfen werden. Die chemische Summenformel des nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Präparates ist: C₁₃H₁₇N₃O · HJ. Die therapeutisch wichtigen Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende:

1. ist es die erste organische Jodidverbindung von sehr großer Wasserlöslichkeit, insofern als man vom Hydrojodid 52 cg auf 1 cc Wasser subkutan und intravenös einführen kann (die freie Base selbst ist nur im Verhältnis von etwa 1 : 10 in Wasser löslich);

2. bei Verwendung sehr kleiner Dosen (16 bis 32 cg) zeigt es eine die Fieberhitze herabdrückende und diese empfindlich machende Wirkung;

3. trotz des hohen Jodgehaltes kann es ohne Schmerzen und ohne lokale Reizerscheinungen in den menschlichen Organismus eingeführt werden;

4. kann es in Form von Einspritzungen in das Brustfell bei Brustfellentzündung, in das Bauchfell bei Bauchfellentzündung, in die Gelenke bei Gelenkentzündung (Arthrosynovitis) und in das Rückgrat bei tuberkulöser Genickstarre als Arzneimittel zur Verwendung gelangen;

5. dem Jodipin gegenüber besitzt es einmal den Vorzug der Wasserlöslichkeit, andererseits ist es infolge der gleichzeitigen Anwesenheit des Pyrazolonderivates nicht nur in denjenigen Fällen verwendbar, bei denen eine Jodindikation angezeigt erscheint, sondern es wirkt auch gleichzeitig antithermisch, antineuralgisch und antirheumatisch, eine Eigenschaft, die dem Jodipin abgeht.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines jodhaltigen Präparates aus 1-Phenyl-2·3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, darin bestehend, daß man zu einer wäßrigen gesättigten Lösung der freien Base rauchende Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 setzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur Trockne eindampft und den Rückstand mit einem kalten Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther auswäscht.

No. 160103. (D. 14118.) KL. 12 o. DR. P. DUDEN IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Bornylendiamin.

Vom 13. November 1903.

Erlöschen März 1906.

Ausgelegt den 2. Januar 1905. — Erteilt den 20. März 1905.

Unterwirft man das Oxim des Amino-, Isonitroso- oder Isonitrokampfers der Einwirkung der zur Reduktion von Oximen geeigneten Reduktionsmittel, wie Natrium und Alkohol, Natriumamalgam, elektrolytisch entwickelter Wasserstoff, so werden die genannten Verbindungen in das Bornylendiamin (Camphandiamin) übergeführt. Das Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

In die siedende alkoholische Lösung von 1 Teil Aminokampferoxim trägt man allmählich 2,5 bis 3 Teile Natriummetall ein. Nach der Auflösung des Metalles wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt; die Destillation wird zweckmäßig so geleitet, daß am Schluß eine höchst konzentrierte Lauge entsteht. Die als Ölschicht an der Oberfläche abgeschiedene Diaminbase wird mit Äther gesammelt, geringe Mengen von unverändertem Oxim bleiben dabei als Natriumsalz zurück. Man erhält so die Diaminbase als wachsartige Masse, die unter Atmosphärendruck bei 246° siedet und sich spielend leicht in Wasser auflöst. Zur näheren Charakterisierung der Base kann das bei 246° schmelzende Diacetbornylendiamin dienen, das auch in einer zweiten, bei 253° schmelzenden stereoisomeren Form auftritt.

Beispiel 2.

1 Teil Kampferdioxim bezw. Nitroisonitrosokampfer wird in verdünntem Alkali gelöst und diese Lösung unter gutem Schütteln allmählich mit einem großen Überschuß (etwa das zehnfache der berechneten Menge) Natriumamalgam versetzt. Da eine vollständige Umwandlung beider Oxime auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Amalgam nur schwierig zu erzielen ist, entzieht man schließlich das gebildete Bornylendiamin der alkalischen Lösung mit Äther und reinigt es wie oben angegeben. Das unverändert gebliebene Oxim läßt sich aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz wieder abscheiden.

fache der berechneten Menge) Natriumamalgam versetzt. Da eine vollständige Umwandlung beider Oxime auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Amalgam nur schwierig zu erzielen ist, entzieht man schließlich das gebildete Bornylendiamin der alkalischen Lösung mit Äther und reinigt es wie oben angegeben. Das unverändert gebliebene Oxim läßt sich aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz wieder abscheiden.

Beispiel 3.

Unterwirft man eine alkalische Lösung der genannten Oxime unter Benutzung einer hohen Stromdichte an einer Bleikathode der elektrolytischen Reduktion, so tritt ebenfalls eine ziemlich vollständige Umwandlung in Bornylendiamin ein. Die Isolierung der Diaminbase aus der alkalischen Lösung und die weitere Reinigung der erhaltenen Rohbase geschieht nach den im ersten Beispiel gemachten Angaben.

Das Bornylendiamin und gewisse seiner Derivate besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften, die von denen anderer Kampferabkömmlinge durchaus abweichen. Insbesondere kommt ihnen bei völliger Ungiftigkeit eine stark antipyretische Wirkung zu, die sie zu praktischer Verwendung geeignet erscheinen läßt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bornylendiamin, darin bestehend, daß man das Oxim des Amino-, Isonitroso- oder Isonitrosokampfers der Einwirkung reduzierender Mittel unterwirft.

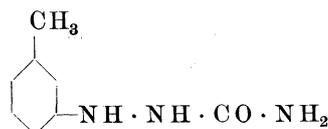
No. 160471. (F. 18762.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.*Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903.*

Vom 13. April 1904.

Ausgelegt den 16. Januar 1905. — Erteilt den 3. April 1905.

Das gemäß Patent 157572, Kl. 12, darstellbare, bisher unbekanntes m-Tolylsemikarbazid der Formel:

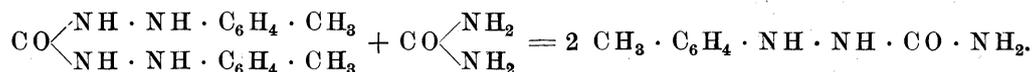


besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen neuen wertvollen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man das Di-m-tolylkarbazid auf Harnstoff oder Ammoniak einwirken läßt.

Beispiel 1.

270 g des durch die Einwirkung von m-Tolylhydrazin auf Diphenylkarbonat erhält-



Die Schmelze wird darauf in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert das m-Tolylsemikarbazid in reiner Form darstellt.

Beispiel 2.

300 g Di-m-tolylkarbazid werden mit der gleichen Menge 10 prozentigen Ammoniaks 2 Stunden lang im Autoklaven auf 180° erhitzt. Man trennt darauf das abgeschiedene m-Tolylsemikarbazid von der Flüssigkeit und kristallisiert es aus Wasser um.

lichen Di-m-tolylkarbazids (Schmelzpunkt 184°) werden mit 90 g Harnstoff gemischt und das so erhaltene Gemenge langsam auf 160° erhitzt und 2 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Harnstoff statt des m-Tolylhydrazins das Di-m-tolylkarbazid einwirken läßt.
2. Der Ersatz des Harnstoffes in dem Verfahren gemäß Anspruch 1 durch Ammoniak.

Fr. P. 349968 und Zusatz vom 29. August 1904. Vergl. B. VII, S. 638.

No. 162630. (F. 19029.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

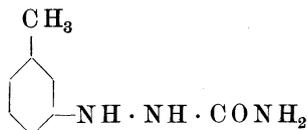
Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903. *)

Vom 13. April 1904.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Das gemäß dem Hauptpatent darstellbare bisher unbekanntes m-Tolylsemikarbazid der Formel:



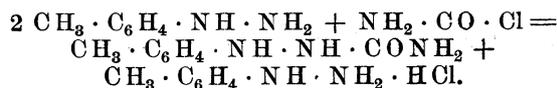
besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen wertvollen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Urethane hier das Harn-

stoffchlorid ($\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$) auf m-Tolylhydrazin einwirken läßt.

Beispiel:

244 g m-Tolylhydrazin werden in 1000 g Benzol gelöst und hierzu unter Kühlung nach und nach eine Lösung von 79,5 g Carbaminsäurechlorid in 500 g Benzol zugefügt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



*) Früheres Zusatzpatent: 160471.

Der ausgeschiedene dicke Kristallbrei wird abgesaugt und durch Behandeln mit kaltem Wasser von dem salzsauren m-Tolylhydrazin befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle stellt das so gewonnene m-Tolylsemikarbazid glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 183 bis 184° dar.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Urethane das Carbaminsäurechlorid auf m-Tolylhydrazin einwirken läßt.

No. 162823. (F. 19030.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

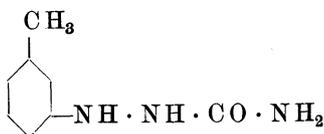
Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903. *)

Vom 13. April 1904.

Ausgelegt den 13. April 1905. — Erteilt den 10. Juli 1905.

Das gemäß dem Hauptpatent erhältliche, bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid der Formel:

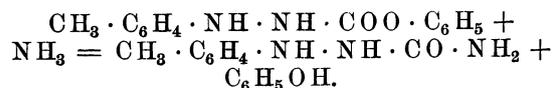


besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen neuen wertvollen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man m-Tolylhydrazinkarbonsäureester auf Ammoniak einwirken läßt.

Beispiel 1.

100 g des durch die Einwirkung von Chlorkohlensäurephenylester auf m-Tolylhydrazin erhältlichen Phenylesters der m-Tolylhydrazinkarbonsäure (farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 134°) werden mit 100 g 10 prozentigem Ammoniak und 900 g Wasser gemischt und die so erhaltene Suspension einige Zeit erwärmt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man das m-Tolylsemikarbazid in reiner Form vom Schmelzpunkt 183 bis 184°.

Man kann die Reaktion auch bei Abwesenheit von Wasser, z. B. mit alkoholischem Ammoniak, ausführen.

Beispiel 2.

300 g des durch die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf m-Tolylhydrazin erhältlichen Methylesters der m-Tolylhydrazinkarbonsäure (weiße, bei 119° schmelzende Kristalle) werden mit 300 g 10 prozentigem Ammoniak 3 Stunden lang im Autoklaven auf 150° erhitzt. Der abgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält so das m-Tolylsemikarbazid in reiner Form.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, darin bestehend, daß man m-Tolylhydrazin nicht direkt in m-Tolylsemikarbazid überführt, sondern die aus m-Tolylhydrazin erhältlichen m-Tolylhydrazinkarbonsäureester auf Ammoniak einwirken läßt.

*) Frühere Zusatzpatente: 160471 und 162630.

No. 163035. (F. 19028.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903.)*

Vom 13. April 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Das gemäß dem Hauptpatent darstellbare bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid der Formel:

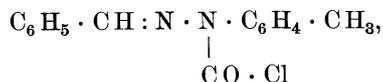


besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen wertvollen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man (analog dem Berichte d. D. chem. Ges. 36, 1903, S. 1360 beschriebenen Verfahren zur Gewinnung von 1-Phenylsemikarbazid) das asymmetrische m-Tolylsemikarbazid (2-m-Tolylsemikarbazid) durch Erhitzen umlagert.

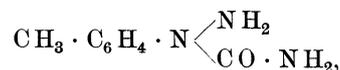
Beispiel:

Zur Darstellung des 2-m-Tolylsemikarbazids wird zunächst durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf m-Tolylhydrazin in verdünnter alkoholischer Lösung das entsprechende Hydrazone ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$) dargestellt, das gelblich weiße, in Wasser fast unlösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 96° bildet. Durch die Einwirkung von Phosgen auf dieses Hydrazone in Benzollösung und bei Gegenwart von Pyridin entsteht das in Form von farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 69 bis 70° erhaltliche Chlorid der Formel



welches in alkoholischer Lösung mit Ammoniak behandelt in das Benzaldehyd-2-m-tolylsemikarbazon übergeht. Dieser Körper bildet farblose, in Wasser wenig lösliche Kristalle, die bei 142° schmelzen. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure entsteht daraus durch hydrolytische Spaltung das 2-m-Tolylsemikarbazid.

50 g des so erhaltenen Körpers der Formel:



welcher farblose Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 88° darstellt, werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird darauf mit heißem Wasser extrahiert und die so erhaltene Lösung filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das m-Tolylsemikarbazid aus, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 183 bis 184° schmilzt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, darin bestehend, daß man nicht direkt m-Tolylhydrazin in m-Tolylsemikarbazid überführt, sondern das aus m-Tolylhydrazin erhaltliche asymmetrische m-Tolylsemikarbazid (2-m-Tolylsemikarbazid) durch Erhitzen umlagert.

*) Frühere Zusatzpatente: 160471, 162630 und 162823.

No. 163036. (F. 18863.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

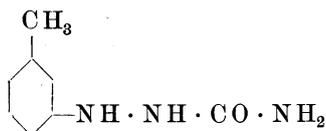
Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

*Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903.)**

Vom 15. Mai 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1903.

Das gemäß dem Hauptpatent darstellbare bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid der Formel:



besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen wertvollen Körper analog dem bekannten Verfahren der Darstellung von Phenylsemikarbazid auch in der Weise erhalten kann, daß man an das bisher noch nicht bekannte m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitril der Formel:



durch die Einwirkung von verseifenden Mitteln ein Molekul Wasser anlagert.

Beispiel:

Eine ätherische Lösung von 147 Teilen m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitril (erhalten durch die Einwirkung von 106 Teilen Bromcyan auf 244 Teile m-Tolylhydrazin) wird mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und die so erhaltenen vereinigt

salzsauren Lösungen durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentriert. Beim Erkalten kristallisiert das m-Tolylsemikarbazid aus, welches nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 183 bis 184° schmilzt.

Das als Ausgangsmaterial verwendete m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitril wird z. B. durch die Einwirkung von Bromcyan auf m-Tolylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten. Es entsteht hierbei ein Niederschlag von bromwasserstoffsäurem m-Tolylhydrazin, während das gebildete Nitril im Äther gelöst bleibt. Diese ätherische Lösung kann direkt in dem oben beschriebenen Verfahren Verwendung finden. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt das Nitril als leicht zersetzliches Öl zurück.

Die Anlagerung von 1 Molekul Wasser an das m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitril kann auch mit Hilfe von Wasser, Schwefelsäure oder anderen geeigneten Agentien bewirkt werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht direkt vom m-Tolylhydrazin ausgeht, sondern m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitril mit verseifenden Mitteln behandelt.

No. 163037. (F. 19025.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

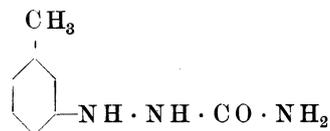
Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

*Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903.**)*

Vom 26. Juni 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Das gemäß dem Hauptpatent darstellbare, bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid der Formel:

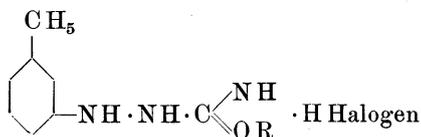


*) Frühere Zusatzpatente: 160471, 162630, 162823 und 163035.

**) Frühere Zusatzpatente: 160471, 162630, 162823, 163035 und 163036.

besitzt sehr wertvolle therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man entweder aus den bisher noch nicht bekannten Salzen der Iminoäther der m-Tolylhydrazinkarbonsäure der allgemeinen Formel:

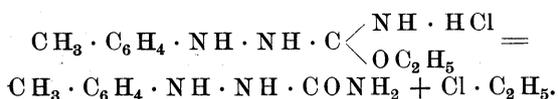


durch Erhitzen Halogenalkyl abspaltet, oder daß man diese Körper mit Wasser behandelt.

Die salzsauren Iminoäther der m-Tolylhydrazinkarbonsäure erhält man z. B. durch Einleitung von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von berechneten Mengen eines Alkohols und des m-Tolylhydrazinkarbonsäurenitrils $\text{C H}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ (erhalten aus Bromcyan und m-Tolylhydrazin), aus dem durch Anlagerung von einem Molekul Wasser durch die Einwirkung von verseifenden Mitteln nach dem Verfahren des Patentes 163036 ebenfalls das m-Tolylsemikarbazid gewonnen werden kann.

Beispiel 1.

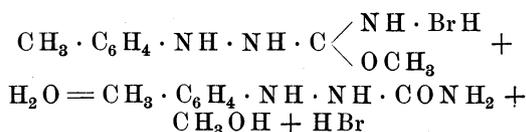
100 g salzsaurer Iminoäthyläther der m-Tolylhydrazinkarbonsäure werden im Ölbad auf 130 bis 140° zum Schmelzen erhitzt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Sobald kein Chloräthyl mehr entweicht, wird die Masse aus Wasser umkristallisiert. Man erhält so das m-Tolylsemikarbazid in reiner Form vom Schmelzpunkt 183 bis 184°.

Beispiel 2.

50 g bromwasserstoffsaurer Iminomethyläther der m-Tolylhydrazinkarbonsäure werden mit der vierfachen Menge Wasser angerührt. Es tritt zunächst klare Lösung ein, sehr bald aber erfolgt die Reaktion unter Trübung der Flüssigkeit. Man erwärmt nunmehr, bis wiederum eine klare Lösung erhalten wird, und läßt erkalten. Das nach folgender Gleichung:



gebildete m-Tolylsemikarbazid scheidet sich dabei aus.

Die Reaktion verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer als der obenerwähnten Salze von Iminoäthern der m-Tolylhydrazinkarbonsäure.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid, dadurch gekennzeichnet, daß man nicht direkt m-Tolylhydrazin in m-Tolylsemikarbazid überführt, sondern die Salze der Iminoester von m-Tolylhydrazinkarbonsäure für sich erhitzt oder mit Wasser behandelt.

No. 163038. (F. 19093.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

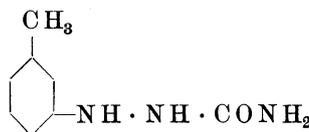
Verfahren zur Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.

Zusatz zum Patente 157572 vom 9. Dezember 1903.*)

Vom 15. Juli 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

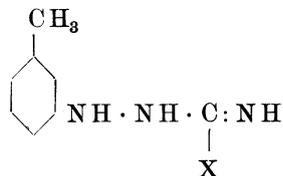
Das gemäß dem Hauptpatent erhältliche, bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid der Formel:



*) Frühere Zusatzpatente: 160471, 162630, 162823, 163035, 163036 und 163037.

besitzt sehr wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man diesen Körper auch in der Weise erhalten kann, daß man die bisher noch nicht bekannten, am Karboxylkohlenstoff substituierten Iminoderivate der m-Tolyldiazinkarbonsäure der allgemeinen Formel:

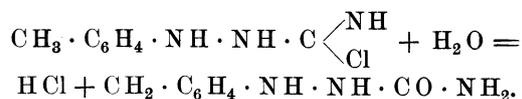


(worin X ein Halogenatom oder den Amidorest bedeutet), d. h. also die Halogenimide bzw. das Amidin der genannten Säure, mit Wasser bzw. mit solchen Agentien, die Ammoniak abspalten, behandelt.

Die obenerwähnten Halogenimide können z. B. durch die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf das m-Tolyldiazinkarbonsäurenitril, das durch Anlagerung von 1 Molekül Wasser nach dem Verfahren des Patentes 163036 ebenfalls m-Tolysemikarbazid liefert, erhalten werden. Das Amidin der m-Tolyldiazinkarbonsäure, deren Iminoäther in Form ihrer Salze durch Erhitzen oder Behandeln mit Wasser nach dem Verfahren des Patentes 163037 gleichfalls m-Tolysemikarbazid liefern, wird z. B. durch Erhitzen von Cyanamid mit salzsaurem m-Tolyldiazin in alkoholischer Lösung gewonnen.

Beispiel 1.

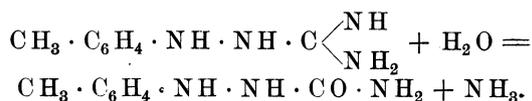
1 Teil des Imidchlorids der m-Tolyldiazinkarbonsäure, welches durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von m-Tolyldiazinkarbonsäurenitril als weiße hygroskopische Masse erhältlich ist, wird mit 25 Teilen Wasser angerührt und erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion ein. Diese vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Beim Erkalten scheidet sich das m-Tolyldiazinkarbazid aus, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 183 bis 184° schmilzt.

Beispiel 2.

10 Teile des salzsauren Amidins der m-Tolyldiazinkarbonsäure (Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 190 bis 192°) werden mit 20 Teilen einer 20 prozentigen Bariumhydroxydlösung und 50 Teilen Wasser im Autoklaven einige Stunden auf 120° erhitzt. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert. Man erhält so das Tolysemikarbazid in reiner Form.

An Stelle von Bariumhydroxyd können auch Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch oder andere Ammoniak abspaltende Mittel Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 157572 geschützten Verfahrens zur Darstellung von m-Tolysemikarbazid, darin bestehend, daß man nicht direkt m-Tolyldiazin in m-Tolyldiazinkarbazid überführt, sondern die aus m-Tolyldiazin erhältlichen Imidhalogenide bzw. das Amidin der m-Tolyldiazinkarbonsäure mit Wasser bzw. mit Ammoniak abspaltenden Mitteln behandelt.

No. 181324. (A. 10721.) Kl. 12q.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoesäureäthylester.

Vom 13. Februar 1904.

Ausgelegt den 3. Juli 1905. — Erteilt den 7. Januar 1907.

Es wurde gefunden, daß man aus p-Aminobenzoesäureäthylester und Naphtholmonosulfosäuren medizinisch wertvolle Salze erhalten

kann. Diese entstehen beim Zusammenbringen von Lösungen von Metallsalzen der Naphtholmonosulfosäuren mit Lösungen mineralsaurer

Salze des genannten Esters sowie bei der Einwirkung der freien Naphtholmonosulfosäuren auf den freien Ester. Die neuen Salze scheiden sich zum Teil beim Mischen der Lösungen der Komponenten kristallinisch aus, teils bleiben sie gelöst. Der Rest kann dann durch Eindampfen oder auf andere übliche Weise gewonnen werden, oder es können auch unmittelbar die erhaltenen Lösungen Verwendung finden.

Die neuen Salze besitzen die stark anästhetischen Wirkungen des p-Aminobenzoessäureäthylesters und zeichnen sich vor den mineral-sauren Salzen des Esters durch geringere Reizwirkung sowie größere Löslichkeit und bessere Beständigkeit ihrer wäßrigen Lösungen aus.

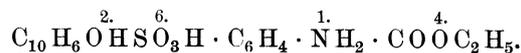
Gegenüber den bekannten Verfahren zur Darstellung von phenolsulfosauren Salzen der p-Aminobenzoessäureester ergibt sich die Eigenart des vorliegenden Verfahrens aus folgendem:

Es ist als etwas unerwartetes zu betrachten, daß die Naphtholmonosulfosäuren sich als sauer genug erweisen, um mit einer Substanz von so schwachen basischen Eigenschaften, wie es der p-Aminobenzoessäureäthylester ist, beständige Salze zu bilden; denn die Sulfosäuren der Naphthole sind an und für sich schwächere Säuren als die Sulfosäuren des Phenols. Da nun die phenolsulfosauren Salze des p-Aminobenzoessäureäthylesters sich sehr leicht spalten, so war die Herstellung beständiger Salze mit den Naphtholmonosulfosäuren um so weniger zu erwarten.

Beispiel:

246 Teile des neutralen Natriumsalzes der β -Naphtholmonosulfosäure Schäffer (2·6)

werden in 3000 Teile Wasser gelöst und die Lösung mit derjenigen aus 201,5 Teile p-Aminobenzoessäureäthylesterchlorhydrat in 1000 Teile Wasser vereinigt. Nach kurzer Zeit tritt Kristallisation ein und nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Salz ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



In ähnlicher Weise erhält man Salze des p-Aminobenzoessäureäthylesters auch aus anderen Naphtholmonosulfosäuren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Salzen aus Naphtholmonosulfosäuren und p-Aminobenzoessäureäthylester in wäßriger Lösung oder in fester Form, darin bestehend, daß man neutrale Metallsalze der Naphtholmonosulfosäuren auf Salze des p-Aminobenzoessäureäthylesters bezw. die freien Säuren selbst auf freien p-Aminobenzoessäureäthylester einwirken läßt.

Fr. P. 355193 vom 13. Juni 1905. E. P. 12292 vom 13. Juni 1905. Über phenolsulfosaures Anästhesin (Subcutin) vergl. D. R. P. 147790, B. VII, S. 639.

No. 189838. (A. 13047.) Kl. 12 o.

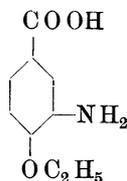
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure.

Vom 7. April 1906.

Ausgelegt den 23. Mai 1907. — Erteilt den 21. September 1907.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Äthyl auf m-Amino-p-äthoxybenzoesäure:



das bisher unbekannte Urethan dieser Säure erhalten wird.

Aus der Patentschrift 69328 ist bekannt, daß man durch Einwirkung von Chlorkohlensäurealkylester auf p-Aminophenol oder dessen Äther die entsprechenden p-Oxyphenylurethane oder deren Äther erhält.

Von diesen Körpern unterscheidet sich das Endprodukt des vorliegenden Verfahrens dadurch, daß es nicht von dem Äther des p-Aminophenols, sondern, wie die obige Formel zeigt, von demjenigen eines o-Aminophenols abgeleitet ist. Es tritt ferner hinzu, daß der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltliche Körper noch eine Karboxylgruppe enthält;

die Gegenwart dieser Gruppe ermöglicht es, das Urethanderivat in Form eines in Wasser leicht löslichen Natriumsalzes zu gewinnen, das sich wegen dieser Löslichkeit für die Verwendung als Arzneimittel besonders eignet.

Über eine Verwendung der in der Patentschrift 69328 erwähnten p-Oxyphenylurethane ist näheres nicht bekannt geworden. Daß die nach dem vorliegenden Verfahren darstellbare Substanz als Arzneimittel verwendet werden kann, war daher um so weniger voraussehen, als bekanntermaßen im Gegensatz zu den Derivaten des p-Aminophenols die entsprechenden o-Aminophenolderivate entweder wirkungslos sind oder sogar schädlich wirken.

Was den physiologischen Effekt des Produktes im einzelnen betrifft, so besteht er in einer Herabsetzung der Temperatur und in der antineuralgischen Wirkung. Die bereits obenerwähnte Löslichkeit des Produktes ist ein besonderer Vorzug gegenüber den bisher im Gebrauch befindlichen wasserunlöslichen Mitteln.

Die als Ausgangsmaterial für das vorliegende Verfahren dienende m-Amino-p-äthoxybenzoesäure erhält man durch Oxydation des Acetyl-m-amino-p-kresoläthers und darauf folgende Abspaltung der Acetylgruppe; die so gewonnene Aminosäure ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in heißem Äthyl-

alkohol oder Methylalkohol; ihr Chlorhydrat ist in heißem Wasser leicht löslich und gut kristallisierbar. Der Schmelzpunkt der Aminosäure liegt bei 198 bis 199°.

Zur Darstellung des Urethans löst man 43,6 Teile Chlorhydrat in 400 Teilen Wasser und 45 Teilen Soda und gibt bei 40 bis 50° langsam 22,5 Teile chlorkohlensaures Äthyl hinzu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt man das Urethan mittelst Salzsäure; es kristallisiert aus Äthylalkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° und ist in Wasser und Benzol schwer, in Äthyl- oder Methylalkohol mäßig löslich.

Das Natronsalz wird erhalten durch Lösen von 50 Teilen Urethanäthoxybenzoesäure in einer heißen Lösung von 11,2 Teilen Soda in 400 Teilen Wasser und Abdampfen bis zur Trockne; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das nach vorliegendem Verfahren erhaltliche Produkt soll als Arzneimittel Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure, darin bestehend, daß man chlorkohlensaures Äthyl auf m-Amino-p-äthoxybenzoesäure einwirken läßt.

No. 189333. (R. 23866.) Kl. 12 o. J. D. RIEDEL AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure.

Vom 16. Januar 1907.

Ausgelegt den 27. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Es wurde die Entdeckung gemacht, daß das durch die Patentschrift 67923 (vergl. auch Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft 1892, S. 155 ff.) bekannt gewordene p-Aminobenzoyl-eugenol neben seiner nachhaltig antiseptischen Eigenschaft schon in kleinsten Mengen eine örtlich betäubende Wirkung entfaltet, ohne Reizerscheinungen hervorzurufen, und sich deshalb besonders zur Anwendung in der Zahnchirurgie eignet. Diese Eigenschaft des Eugenolesters von p-Aminobenzoesäure ist in den angeführten Literaturstellen nicht erwähnt, sie ist jedenfalls den früheren Autoren entgangen. Es wurde ferner gefunden, daß diese therapeutisch wertvollen Eigenschaften auch den Eugenolestern der o- und m-Aminobenzoesäure zukommen. Durch Patentschrift 170587 sind die Alkaminester der o- und m-Aminobenzoesäure als reizlose Lokal-anästhetika bekannt geworden; es war aber keineswegs voraussehen, daß auch durch Ver-

esterung der o- und m-Aminobenzoesäure mit einem komplizierter gebauten Phenol, dem Eugenol, reizlose Anästhetika erhalten werden. Diese bisher noch nicht bekannten Eugenolester der o- und m-Aminobenzoesäure werden erhalten, indem man o- und m-Nitrobenzoyl-eugenol der Reduktion unterwirft.

Beispiel 1.

o-Aminobenzoyl-eugenol.

16,4 Teile Eugenol werden in 105 Teilen wäßriger Normalkalilauge und 25 bis 50 Teilen Benzol gelöst und 19 bis 20 Teile o-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Bis zur Beendigung der unter lebhafter Selbsterwärmung einsetzenden Reaktion wird kräftig gerührt oder geschüttelt; das Ende der Reaktion gibt sich durch das Verschwinden der gelben Färbung des Eugenolsalzes sowie der Erwärmung zu erkennen.

Die Benzollösung enthält alsdann das o-Nitrobenzoyl-eugenol; sie wird von der wäßrigen Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Abdestillieren des Benzols bleibt das o-Nitrobenzoyl-eugenol in nahezu reinem Zustand und in quantitativer Ausbeute zurück. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus Essigester in schwach gelblichen, stark lichtbrechenden und kreuzweis verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 60 bis 62°.

6 Gewichtsteile dieses Nitroesters werden mit 15 Volumteilen Spiritus angerührt und allmählich 10 Volumteile einer stark sauren Zinnchlorürlösung eingetragen. Die bis auf etwa 55° steigende Selbsterwärmung genügt, um in kurzer Zeit den Nitroester zur Amino-Verbindung zu reduzieren. Die rötlichgelbe Lösung wird alsdann in Wasser eingetragen und das sich hierbei ausscheidende o-Aminobenzoyl-eugenol abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird es aus Eisessig, Methylalkohol oder einem Gemisch von Äther und Petroläther umkristallisiert. Es bildet gelblichweiße, glänzende Platten, die bei 98 bis 99° schmelzen und in Essigester, Aceton, Äther, Benzol sowie in warmem Alkohol, Eisessig und Ligroin leicht löslich sind; die Lösungen fluoreszieren blau.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:
72,04 pCt C und 6,05 pCt H.

Gefunden:
71,91 pCt C und 5,98 pCt H.

Die Acetylverbindung, durch kurzes Aufkochen des o-Aminobenzoyl-eugenols mit Essigsäureanhydrid erhalten, kristallisiert aus Methylalkohol in gelblichweißen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 102 bis 103°.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4N$:
70,11 pCt C und 5,89 pCt H.

Gefunden:
69,84 pCt C und 5,95 pCt H.

Beispiel 2.

m-Aminobenzoyl-eugenol.

a) 16,4 Teile Eugenol werden in 105 Teilen Normalkalilauge gelöst und nach dem Eintragen von 20 Teilen m-Nitrobenzoylchlorid kräftig geschüttelt oder gerührt. Nach dem Erkalten wird das hierbei entstandene m-Nitrobenzoyl-

eugenol abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es kristallisiert aus Essigester in gelblichen, gut ausgebildeten, sechs- und achtseitigen Prismen, deren eine Achse stark verkürzt ist. Schmelzpunkt 71 bis 72°. Es zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die o-Verbindung.

10 Teile dieses m-Nitrobenzoyl-eugenols werden mit 20 Teilen Spiritus und 30 Teilen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,124) verrührt und bis zum Schmelzen des Nitroesters und gelindem Sieden des Alkohols erhitzt. Dann werden allmählich 8 Teile Zinn eingetragen; die sogleich lebhaft einsetzende Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. Die gelb gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten in Wasser eingetragen; bei längerem Stehen scheidet sich ein Teil des m-Aminobenzoyl-eugenols als Chlorhydrat aus, während die übrige Menge in der überschüssigen Salzsäure gelöst bleibt. Ohne diese Ausscheidung des Chlorhydrats abzuwarten, wird die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, das Gemenge von Zinnoxid und m-Aminobenzoyl-eugenol abgesaugt und nach dem Trocknen mit Alkohol oder Aceton ausgekocht. Die vom Zinnoxid abfiltrierte Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die Amino-Verbindung zunächst als gelbliches Öl, das beim Erkalten bald erstarrt; durch Kristallisation aus Methylalkohol oder Ätherligroin kann sie vollends gereinigt werden. Das m-Aminobenzoyl-eugenol kristallisiert in gelblichen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 72 bis 73°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther sehr leicht löslich.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:
72,04 pCt C und 6,05 pCt H.

Gefunden:
71,80 pCt C und 6,08 pCt H.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Äther in gelblichweißen Schüppchen vom Schmelzpunkt 160 bis 162°; durch Wasser wird es in Base und Salzsäure gespalten.

Die Acetylverbindung kristallisiert aus Methylalkohol in fast farblosen derben Platten, die bei 102° schmelzen.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4N$:
70,11 pCt C und 5,89 pCt H.

Gefunden:
70,42 pCt C und 6,13 pCt H.

b) 1 Teil m-Nitrobenzoyl-eugenol wird mit 5 Teilen hochprozentiger Essigsäure übergossen und unter Zugabe von Zinkstaub auf 50 bis 60° erwärmt. Die schwach gelbgefärbte, vom ungelösten Zinkstaub abfiltrierte Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser das m-Aminobenzoyl-eugenol als gelbliches Öl ausfallen, das nach einiger Zeit erstarrt. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es, wie in Beispiel 2 angegeben ist, durch Kristallisation gereinigt.

An Stelle der angeführten Reduktionsmittel können auch die übrigen gebräuchlichen Mittel,

wie Eisenfeile, Schwefelammonium u. dergl., verwendet werden.

Das o- und m-Aminobenzoyl-eugenol soll therapeutische Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoesäure, darin bestehend, daß man die Eugenolester von o- und m-Nitrobenzoesäure der Reduktion unterwirft.

No. 179627. (E. 10430.) KL. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Vom 27. November 1904.

Ausgelegt den 15. Februar 1906. — Erteilt den 12. November 1906.

Es ist bekannt, daß die Ester aromatischer Säuren mehr oder minder starke anästhesierende Eigenschaften besitzen, daß aber nur einzelne von ihnen praktisch verwendbar sind, da vielen dieser Ester unangenehme Nebenwirkungen, z. B. Reiz- und Ätzwirkungen usw., eigen sind. Diese Erfahrung wurde auch mit dem Benzoesäurepiperidinoäthylester $C_6H_5-COO-CH_2-CH_2-NC_5H_{10}$ und einigen ähnlich zusammengesetzten Estern gemacht, sie bewirken nur eine kurz andauernde Anästhesie und so starke Reizwirkung, daß sie praktisch nicht verwendbar sind.

Hingegen wurde gefunden, daß man durch Reduktion der p-Nitrobenzoesäurealkaminester — die erhältlich sind durch Veresterung der p-Nitrobenzoesäure mit Alkaminen, z. B. durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf die Alkamine, oder durch Umsetzung der p-Nitrobenzoesäureester von Chlorhydrinen, wie Äthylenchlorhydrin, mit Basen, wie z. B. Piperidin und Diäthylamin — neue Verbindungen, nämlich p-Aminobenzoesäurealkaminester, gewinnt, die wertvolle Eigenschaften besitzen. Sie bilden mit einem Äquivalent Säure leicht wasserlösliche Salze und bewirken lang andauernde Anästhesie ohne begleitende Reizerscheinungen.

Beispiel 1.

Gleiche Mengen Äthylenchlorhydrin und p-Nitrobenzoylchlorid werden so lange im Ölbad allmählich auf 120 bis 125° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist, dann behandelt man das ölige Reaktionsprodukt mit Wasser, wobei es nach und nach fest wird. Zur Reini-

Friedlaender. VIII.

gung kristallisiert man es aus verdünntem Alkohol um, wobei man das p-Nitrobenzoylchloräthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2Cl$ in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 56° erhält.

5 g Nitrobenzoylchloräthanol und 4,3 g Piperidin werden etwa 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 120° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht dann aus einer mit einem Öl durchtränkten Kristallmasse; diese wird mit Wasser behandelt, wobei die Kristalle — salzsaures Piperidin — in Lösung gehen und das Öl zurückbleibt. Man nimmt es in Äther auf, entzieht es der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und scheidet es mit Kaliumkarbonat wieder ab. Das so gewonnene p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2NC_5H_{10}$ wird abermals in Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als Öl, das beim Stehen erstarrt; es schmilzt bei 61 bis 62°.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man auch in der Weise verfahren, daß die angegebenen Mengen der Komponenten 10 bis 12 Stunden in Xylollösung unter Rückfluß gekocht werden, wobei sich salzsaures Piperidin abscheidet, während das p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol im Xylol gelöst bleibt. Zur Isolierung dieser Verbindung filtriert man das Piperidinsalz ab, engt die Xylollösung ein und entzieht ihr mit verdünnter Salzsäure das Reaktionsprodukt, das man in der oben angegebenen Weise reinigt.

Reduziert man das p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol, z. B. mit Zinn und Salzsäure, so erhält man eine Lösung, die nunmehr die entsprechende Aminobase enthält. Entzinnt man diese durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff und fügt Kaliumkarbonat zum Filtrat, so fällt die neue Base als bald erstarrendes Öl aus; sie kristallisiert aus Ligroin oder verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen und bildet mit der berechneten Menge Salzsäure ein Monochlorhydrat, welches aus absolutem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 213° kristallisiert und sich in Wasser sehr leicht mit vollständig neutraler Reaktion löst.

Beispiel 2.

Erhitzt man 2 g p-Nitrobenzoylchloräthanol mit 2 g Diäthylamin etwa 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 120°, so erhält man eine von Kristallen durchsetzte ölige Masse und aus dieser wie oben das p-Nitrobenzoyldiäthylaminoäthanol $C_6H_4(NO_2)CO_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ als leicht in Äther lösliches dickflüssiges Öl.

Dieses läßt sich in derselben Weise wie das p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol zum p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol reduzieren, welches aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumkarbonat als bald erstarrendes Öl ausfällt. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol mit 2 Molekulan Kristallwasser in weißen Nadelchen; sie schmilzt bei 51°. Mit 1 Molekul Salzsäure bildet sie ein Monochlorhydrat, welches aus Alkohol in Nadeln kristallisiert, die bei 156° schmelzen; es ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löslich.

Beispiel 3.

Diäthylaminoacetone (1 Molekul) wird in gleicher Menge wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung langsam zu der wie üblich hergestellten eiskalten ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl (1 Molekul) zugegeben. Nach eintägigem Stehen wird mit Wasser zersetzt und mit verdünnter Salzsäure die Base aufgenommen. Durch Alkali abgeschieden wird diese dann mit Äther extrahiert und durch fraktionierte Destillation im Vakuum (11 mm) das Diäthylaminobutanol (Methyldiäthylamindimethylkarbinol) als bei 55° siedendes Öl erhalten.

1 Teil Diäthylaminobutanol wird in 4 Teilen Benzol gelöst, mit 2 Teilen p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und das Gemenge nach Ablauf der von selbst unter Wärmeentwicklung stattfindenden Reaktion 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem das Benzol abdestilliert ist, wird der Rückstand mit Wasser in der Wärme digeriert und filtriert. Aus der Lösung wird dann durch Alkali der Nitroester gefällt, er bildet ein bald erstarrendes Öl und kristallisiert aus Ligroin; Schmelzpunkt 47 bis 48°.

Der Nitroester wird mit der gleichen Menge Alkohol und der fünffachen 25 prozentiger Essigsäure gelöst, Eisenspäne zugegeben und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Man versetzt dann mit Soda, filtriert und zieht den Filterrückstand mit Alkohol aus. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Salzsäure versetzt und aus der salzsauren Lösung die Base durch Sodazusatz und Ausschütteln mit Äther isoliert. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt das p-Aminobenzoyldiäthylaminobutanol als dickes Öl. Das entsprechende Monochlorhydrat schmilzt bei 183 bis 184°.

In analoger Weise werden auch andere p-Nitro- und aus ihnen die entsprechenden p-Aminobenzoesäurealkaminester gewonnen, deren eine Anzahl mit ihren Eigenschaften in der folgenden Tabelle erwähnt sind.

Die Nitrobenzylester der Alkamine bilden Öle oder feste kristallisierende Verbindungen, die in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Die freien Basen reagieren alkalisch und bilden mit Säuren wohlcharakterisierte Salze, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Verseifung werden sie in p-Nitrobenzoesäure und Alkamine gespalten. Die p-Aminobenzoesäurealkaminester sind in Wasser wenig löslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol. Sie reagieren alkalisch und bilden mit einem Molekul Salzsäure leicht lösliche, neutral reagierende Salze. Durch salpetrige Säure werden sie diazotiert und von Oxydationsmitteln zerstört. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren werden sie gespalten in p-Aminobenzoesäure und Alkamine.

No.	Nitrobase	Aminobase
1.	p-Nitrobenzoylpiperidoäthanol: $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CO_2CH_2CH_2 \cdot NC_5H_{10} \end{cases}$ Schmelzpunkt 61 bis 62°.	p-Aminobenzoylpiperidoäthanol: $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CO_2CH_2CH_2 \cdot NC_5H_{10} \end{cases}$ kristallisiert aus Ligroin, Schmelzpunkt 90°. Monochlorhydrat: Nadelchen aus absolutem Alkohol und Essigester, Schmelzpunkt 213°.

No.	Nitrobase	Aminobase
2.	<p>p-Nitrobenzoyldiäthylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>Öl, erstarrt bei starker Kühlung.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>kristallisiert aus verdünntem Alkohol mit 2 Mol. H₂O, Schmelzpunkt 51°, aus Ligroin wasserfrei, Schmelzpunkt 58 bis 60°. Monochlorhydrat: aus absolutem Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 156°.</p>
3.	<p>p-Nitrobenzoyldimethylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>Schmelzpunkt 50 bis 51°.</p>	<p>p-Aminobenzoyldimethylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>kristallisiert aus Äther, Schmelzpunkt 120 bis 121°. Monochlorhydrat: aus absolutem Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 185 bis 186°.</p>
4.	<p>p-Nitrobenzoyldiisopropylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$ <p>Öl.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiisopropylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{array}$ <p>kristallisiert aus verdünntem Alkohol, Nadelchen, Schmelzpunkt 48°. Monochlorhydrat: aus absolutem Alkohol Prismen, Schmelzpunkt 195°.</p>
5.	<p>p-Nitrobenzoyldiisobutylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$ <p>Öl.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiisobutylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$ <p>kristallisiert aus verdünntem Alkohol, Nadeln, Schmelzpunkt 84 bis 85°. Monochlorhydrat: aus absolutem Alkohol Prismen, Schmelzpunkt 195°.</p>
6.	<p>p-Nitrobenzoyldiisoamylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \end{array}$ <p>Öl.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiisoamylaminoäthanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \end{array}$ <p>aus verdünntem Alkohol Blättchen, Schmelzpunkt 44 bis 45°. Monochlorhydrat: aus Essigester und Alkohol Nadeln, Schmelzpunkt 154°.</p>
7.	<p>p-Nitrobenzoyldiäthylaminobutanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>kristallisiert, Schmelzpunkt 47 bis 48°.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiäthylaminobutanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>dickes Öl. Monochlorhydrat: Schmelzpunkt 183 bis 184°.</p>
8.	<p>p-Nitrobenzoyldiäthylaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>ölig. Chlorhydrat: aus Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 176°.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiäthylaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ <p>dickes Öl.</p>

No.	Nitrobase	Aminobase
9.	<p>p-Nitrobenzoylpiperidopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>ölig. Chlorhydrat: aus Essigester und Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 194°.</p>	<p>p-Aminobenzoylpiperidopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>aus Ligroin Nadelchen, Schmelzpunkt 82°.</p>
10.	<p>p-Nitrobenzoyldiäthylaminopentanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>ölig. Jodhydrat: aus Methylalkohol gelbe Prismen, Schmelzpunkt 174°.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiäthylaminopentanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>dickes Öl.</p>
11.	<p>p-Nitrobenzoylpiperidopentanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>ölig. Jodhydrat: aus Methylalkohol gelbe Blättchen, Schmelzpunkt 194 bis 196°.</p>	<p>p-Aminobenzoylpiperidopentanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>dickes Öl.</p>
12.	<p>p-Nitrobenzoyldiäthylaminohexanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>Öl. Jodhydrat: aus Essigester und Alkohol gelbe Nadelchen, Schmelzpunkt 153°.</p>	<p>p-Aminobenzoyldiäthylaminohexanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>dickflüssiges Öl.</p>
13.	<p>p-Nitrobenzoylpiperidopropandiol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>Öl. Chlorhydrat: aus Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 208°.</p>	<p>p-Aminobenzoylpiperidopropandiol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}, \end{array}$ <p>dickes Öl. Monochlorhydrat: Nadelchen aus absolutem Alkohol, Schmelzpunkt 206°.</p>
14.	<p>Bis-p-nitrobenzoyl-piperidopropandiol:</p> $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)_2 \begin{array}{l} \text{—CH—CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ \\ \text{—CH}_2 \end{array}$ <p>Jodhydrat: kristallisiert aus Aceton und Wasser, gelbe Nadelchen, Schmelzpunkt 197 bis 198°.</p>	<p>Bis-p-aminobenzoyl-piperidopropandiol:</p> $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)_2 \begin{array}{l} \text{—CH—CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ \\ \text{—CH}_2 \end{array}$ <p>aus Methylalkohol Prismen, Schmelzpunkt 131 bis 133°.</p>
15.	<p>p-Nitrobenzoyl-diäthylaminopropandiol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>Öl.</p>	<p>p-Aminobenzoyl-diäthylaminopropandiol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \end{array}$ <p>dickes Öl.</p>
16.	<p>Bis-p-Nitrobenzoyl-diäthylaminopropandiol:</p> $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)_2 \begin{array}{l} \text{—CHCH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{—CH}_2 \end{array}$ <p>aus Alkohol gelbe kleine Nadelchen, Schmelzpunkt 90 bis 92°.</p>	<p>Bis-p-aminobenzoyl-diäthylaminopropandiol:</p> $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right)_2 \begin{array}{l} \text{—CHCH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{—CH}_2 \end{array}$ <p>aus verdünntem Alkohol Nadelchen, Schmelzpunkt 192 bis 193°.</p>

No.	Nitrobase	Aminobase
17.	<p>p-Nitrobenzoyltetraäthyl-diaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \end{cases}$ <p>Schmelzpunkt 41°, erstarrt zur gelben Kristallmasse.</p>	<p>p-Aminobenzoyltetraäthyl-diaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \end{cases}$ <p>dickes, allmählich erstarrendes Öl, Schmelzpunkt 49°.</p>
18.	<p>p-Nitrobenzoyltetramethyl-diaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{cases}$ <p>dickes gelbes Öl, in der Kälte erstarrend. Monochlorhydrat: in Wasser wenig löslich.</p>	<p>p-Aminobenzoyltetramethyl-diaminopropanol:</p> $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{cases}$ <p>aus Benzol kristallisiert Prismen, Schmelzpunkt 109°.</p>

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Nitrobenzoesäurealkaminester der Reduktion unterwirft.

Fr. P. 361734 vom 31. August 1905 A. P. 812554 vom 8. November 1905. A. Einhorn (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen sind gleichzeitig Analoga des Anästhesins, p-Amino-

benzoesäureäthylesters und des Stovains Benzoyldimethylaminopentanol (vergl. D. R. P. 169787, S. 1012), also eine Kombination der anästhesierend wirkenden Komponenten: Aminobenzoesäureester und (Benzoyl) Alkamine. Das salzsaure Salz des p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol kommt als Novocain in den Handel und hat als Lokalanästhetikum eine günstige Aufnahme gefunden. Die folgenden Patente der Farbwerke enthalten weitere Variationen dieses Kombinationsprinzips.

No. 180291. (E. 10536.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Zusatz zum Patente 179627 vom 27. November 1904.

Vom 10. Januar 1905.

Ausgelegt den 19. April 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Durch Patent 179627 ist ein Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern geschützt, welches darin besteht, daß man p-Nitrobenzoylalkaminester der Reduktion unterwirft. Solche Alkaminester, die wegen ihrer anästhesierenden Wirkung wertvoll sind, kann man, wie nun gefunden wurde, auch herstellen, indem man p-Aminobenzoesäure oder deren N-Alkylderivate, an deren Stelle man auch die entsprechenden Anhydride oder Chloride verwenden kann, mit Alkaminen verestert.

Beispiel 1.

2 Teile Oxäthylpiperidin und 3 Teile p-Aminobenzoesäure werden unter Kühlung in 10 Teile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und bis zur Lösung gerührt. Man

erwärmt das Gemenge dann einige Stunden auf 90 bis 100°, gießt nach dem Erkalten in Eiswasser und versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion, worauf man den gebildeten Oxäthylpiperidinester der p-Aminobenzoesäure mit Äther extrahiert. Die erhaltene Base wird zur Reinigung in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres aus Alkohol umkristallisiert; man erhält es dann in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 213°. Die daraus abgeschiedene Base kristallisiert aus Ligroin in Nadelchen und schmilzt bei 90°.

Beispiel 2.

Eine Lösung von p-Dimethylaminobenzoylchlorid in Benzol, dargestellt entweder durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin

oder von PCl_3 oder PCl_5 auf p-Aminobenzoesäure, wird mit 1 Molekul Oxäthylpiperidin versetzt. Diese Lösung wird einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und dann das Benzol abdestilliert. Die zurückbleibende Reaktionsmasse wird mit Wasser ausgezogen und ungelöste Dimethylaminobenzoesäure abfiltriert; nach dem Übersättigen mit Alkali wird dann die Base mit Äther ausgeschüttelt; das erhaltene Öl wird durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und die filtrierte Lösung zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Salz rein; in Wasser ist es leicht löslich mit neutraler Reaktion; es schmilzt bei 205° . Versetzt man die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali, so wird die freie Base als Öl abgeschieden. Sie löst sich leicht in Äther und wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als farblose Kristallmasse, Schmelzpunkt 45° , erhalten.

Beispiel 3.

3 Teile p-Dimethylaminobenzoesäure und 2 Teile Oxäthylpiperidin werden mit 1 Teil konzentrierter Salzsäure gut gemischt und im Ölbad auf 105 bis 115° erwärmt. Man leitet dann während einiger Stunden einen Salzsäurestrom durch das Gemenge, verdünnt hierauf mit Wasser, filtriert unveränderte Dimethylaminobenzoesäure ab, übersättigt mit Alkali und nimmt den entstandenen Ester mit Äther auf. Er wird ebenso wie oben durch Überführen in das Chlorhydrat gereinigt.

Beispiel 4.

40 g Diäthylaminobenzoesäure und 24 g Oxäthyläthylamin werden unter Kühlung in 200 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und bis zur Lösung gerührt. Dann erwärmt man das Gemisch 3 bis 4 Stunden auf 100° . Nach dem Erkalten gießt man die Lösung auf Eis und versetzt die Flüssigkeit unter Kühlung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich der p-Diäthylaminobenzoesäureäthylaminolester ölig abscheidet. Derselbe wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung über Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der als Öl zurückbleibende p-Diäthylaminobenzoesäureäthylaminolester wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit der für 1 Molekul berechneten Menge Salzsäure in das Monochlorhydrat verwandelt. Zur Reinigung wird die wäßrige Lösung ausgeäthert, die wäßrige Schicht filtriert und eingedunstet. Es hinterbleibt das Monochlorhydrat des p-Diäthylaminobenzoesäureäthylaminolesters als Kristallkruste. Das Salz kristallisiert aus Essigäther in weißen

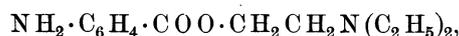
Nädelchen vom Schmelzpunkt 162 bis 163° , es ist in Wasser leicht löslich und zeigt gegen Kongo und Lackmus neutrale Reaktion.

Beispiel 5.

10 g Oxäthylpiperidin und 30 g p-Dimethylaminobenzoesäureanhydrid vom Schmelzpunkt 163 bis 164° (dargestellt durch Eintragen des Reaktionsproduktes von Phosgen auf Dimethylaminobenzoesäure in wäßrige Pyridinlösung) werden etwa 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die Masse dann mit Äther extrahiert. Den Ätherrückstand führt man mit ätherischer Salzsäure in das salzsaure Salz des p-Dimethylaminobenzoyloxäthylpiperidins über, welches aus Wasser in farblosen Blättchen mit Kristallwasser kristallisiert. Das auf dem Wasserbad getrocknete Salz schmilzt bei 206 bis 208° .

In analoger Weise gewinnt man andere Alkaminester, die sich von der p-Aminobenzoesäure ableiten, z. B.:

p-Aminobenzoesäureäthylaminolester,



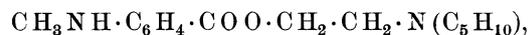
der bei 51° schmilzt; sein Chlorhydrat bildet farblose Kristalle, die bei 156° schmelzen;

p-Monomethylaminobenzoesäureäthylaminolester,



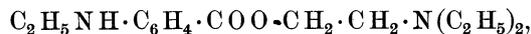
ein Öl, das in Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist; sein Monochlorhydrat scheidet sich aus Alkohol-Ätherlösung ab, es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 106 bis 109° ;

p-Monomethylaminobenzoesäurepiperidolester,



ein Öl, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich; das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Monochlorhydrat schmilzt bei 145 bis 147° ;

p-Monoäthylaminobenzoesäureäthylaminolester,



ein in Alkohol und Äther lösliches Öl, dessen Monochlorhydrat sich in Wasser und Alkohol leicht löst und das bei 119 bis 121° schmilzt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 179627 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern, darin be-

stehend, daß man hier p-Aminobenzoesäure oder deren N-Alkylderivate bei Gegenwart von Mineralsäure, bezw. die Anhydride oder Säurechloride dieser Körper ohne Anwendung von Kondensationsmitteln, auf Alkamine einwirken läßt.

A. P. 820830 vom 2. Dezember 1905, Friedr. Stolz und B. Reuter (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). Fr. P. 361734, Zusatz vom 22. Januar 1906. E. P. 17162 vom 24. August 1905.

No. 180292. (F. 11112.) Kl. 12 q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

*Zusatz zum Patente 179627 vom 27. November 1904. *)*

Vom 24. August 1905.

Ausgelegt den 22. Februar 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Es wurde gefunden, daß man die wegen ihres Anästhesievermögens wertvollen Aminoalkohol- oder Alkaminester der p-Aminobenzoesäure, anstatt aus den p-Nitrobenzoesäurealkaminestern (vgl. Hauptpatent 179627), auch aus p-Azobenzoesäurealkaminestern durch Reduktion herstellen kann.

Die bisher nicht bekannten Alkaminester der p-Azobenzoesäure kann man durch Veresterung der Azobenzoesäure oder durch Umsetzung des p-Azobenzoesäurechlorids mit Aminoalkoholen gewinnen. Beispielsweise bildet das so dargestellte p-Azobenzoylpiperidoäthanol ziegelrote Nadelchen, die bei 118 bis 119° schmelzen. p-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol bildet gelbrote Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Die p-Azoalkaminester lösen sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in verdünnten Mineralsäuren.

Beispiel:

1 Teil p-Azobenzoylpiperidoäthanol wird in 10 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst und zu der 40 bis 50° warmen Flüssigkeit eine konzentrierte, stark salzsaure Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür zugegeben, wodurch alsbald Entfärbung der zuerst orangerot gefärbten Lösung eintritt. Nachdem man noch

kurze Zeit auf 50 bis 60° erwärmt hat, verdünnt man mit Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird mit Soda übersättigt und die zunächst ölig abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der p-Aminobenzoeester des Oxäthylpiperidins als bald erstarrendes Öl. Aus Ligroin umkristallisiert bildet er farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 90°. Mit einem Molekul Salzsäure bildet der Ester ein neutral reagierendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz vom Schmelzpunkt 213°.

In gleicher Weise werden andere p-Aminobenzoesäureaminoalkoholester, z. B. p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol, gewonnen, das bei 58 bis 60° schmilzt. Es bildet ein mit neutraler Reaktion in Wasser lösliches Chlorhydrat, das bei 156° schmilzt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 179627 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern, darin bestehend, daß man an Stelle der p-Nitrobenzoesäurealkaminester p-Azobenzoesäurealkaminester der Reduktion unterwirft.

*) Früheres Zusatzpatent 180291.

No. 194748. (E. 10556.) Kl. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Zusatz zum Patente 179627 vom 27. November 1904.

Vom 15. Januar 1905.

Ausgelegt den 2. Dezember 1906. — Erteilt den 18. Januar 1908.

Die wegen ihrer anästhesierenden Wirkung wertvollen p-Aminobenzoesäurealkaminester lassen sich außer nach dem Verfahren des Hauptpatentes 179627 und dem des Zusatzes 180291 auch darstellen, indem man die p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester mit sekundären Basen umsetzt.

Die als Ausgangsprodukte dienenden p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester gewinnt man entweder unmittelbar durch Veresterung der p-Aminobenzoesäure mit den Halogenhydrinen in Gegenwart von Mineralsäuren, insbesondere konzentrierter Schwefelsäure oder durch Reduktion der p-Nitrobenzoesäurehalogenalkylester.

Beispiel 1.

Zu 1 Teil p-Nitrobenzoylchloräthanol, gewonnen durch Erwärmen von Äthylenchlorhydrin mit p-Nitrobenzoylchlorid aus verdünntem Alkohol in Nadelchen kristallisierend, die bei 56° schmelzen, gibt man unter Kühlung 4 Teile konzentrierte Salzsäure und 4 Teile Alkohol, und fügt dann allmählich 4 Teile Zinnchlorür mit der Vorsicht hinzu, daß die Temperatur nicht über 35 bis 40° ansteigt; man erhält dann eine klare Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein Zinndoppelsalz abscheidet. Nach einigen Stunden verdünnt man mit Wasser, wobei sich das Salz wieder auflöst, entzinnt die Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und scheidet aus dem Filtrat mit kohlen saurem Kali das p-Aminobenzoylchloräthanol ab. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt 86 bis 87°.

Beispiel 2.

Zu einer unter gelindem Erwärmen hergestellten Lösung von 1,3 Teilen p-Aminobenzoesäure in 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gibt man unter Kühlung 0,8 Teile Äthylenchlorhydrin, erwärmt eine Zeitlang auf dem Wasserbade, gießt die Reaktionsmasse nach dem Erkalten in Eiswasser und fällt mit kohlen saurem Kali den p-Aminobenzoylchloräthanol ester vom Schmelzpunkt 86 bis 87° aus.

Beispiel 3.

2 Teile p-Aminobenzoylchloräthanol werden mit 1,5 Teilen Diäthylamin 8 bis 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 110° erhitzt, wobei man eine mit einem Öl durchtränkte Kristallmasse erhält, die man mit Wasser behandelt, wobei die Kristalle in Lösung gehen und sich das p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol

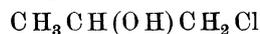


abscheidet, nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 51°. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 156°.

In analoger Weise gewinnt man aus dem p-Aminobenzoylchloräthanol und Piperidin das p-Aminobenzoylpiperidoäthanol vom Schmelzpunkt 90°. Das Monochlorhydrat dieses Alkaminesters schmilzt bei 213°.

Beispiel 4.

28,5 g Propylenchlorhydrin



und 57 g p-Nitrobenzoylchlorid werden auf dem Wasserbade 8 bis 10 Stunden erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäuregas aufhört. Nach dem Erkalten wird die dicke, mit Kristallen durchsetzte Reaktionsmasse mit Wasser und Sodalösung übergossen, wobei das nicht in Reaktion getretene p-Nitrobenzoylchlorid in die Säure und p-Nitrobenzoesäureanhydrid verwandelt wird. Nach einigen Stunden äthert man aus, wobei das entstandene p-Nitrobenzoylchlorisopropanol und etwas p-Nitrobenzoesäureanhydrid in das Lösungsmittel übergeht, während die Hauptmenge des Anhydrids ungelöst bleibt. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man das rohe p-Nitrobenzoylchlorisopropanol als dicken bräunlichen Sirup, welcher durch Destillation im Vakuum gereinigt werden kann; er destilliert unter 17 mm Druck unzersetzt bei 195 bis 196° und bildet dann ein dickes gelbbraunes Öl, welches allmählich dunkel wird. Für das vorliegende Verfahren ist der

*) Frühere Zusatzpatente 180291 und 180292.

noch p-Nitrobenzoesäureanhydrid enthaltende Ester unmittelbar verwendbar.

Zur alkoholischen Lösung von 30 g p-Nitrobenzoylchlorisopropanol fügt man 120 g 36prozentige alkoholische Salzsäure und allmählich unter Kühlung 120 g Zinnchlorür und sorgt dafür, daß während der Reaktion die Temperatur nicht über 10 bis 15° steigt. Ist alles Zinnchlorür gelöst, so läßt man die Flüssigkeit noch einige Stunden zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt hierauf mit Eiswasser und entzinnt mit Schwefelwasserstoff. Zum Filtrat vom Sulfidniederschlag gibt man nun Kaliumkarbonat, wodurch das p-Aminobenzoylchlorisopropanol als Öl ausfällt, das man in Äther aufnimmt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt der Ester wiederum als Öl, welches aber allmählich erstarrt, er läßt sich dann aus Ligroin umkristallisieren und bildet Nadeln, die bei 69° schmelzen; sein salzsaures Salz kristallisiert aus einem Gemisch von Essigäther und absolutem Alkohol in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 186°.

Beispiel 5.

5 g p-Aminobenzoesäurechlorisopropylester und 8 g Piperidin werden 6 bis 8 Stunden im Rohr auf 100 bis 120° erhitzt und die Masse dann in verdünnter Salzsäure gelöst, hierauf äthert man aus, um Verunreinigungen zu entfernen und scheidet aus der wäßrigen sauren Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat das schon im Hauptpatent beschriebene p-Aminobenzoylpiperidopropanol als Öl ab. Der Aminoester wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt beim Eindunsten zunächst wiederum als dickes Öl, allmählich erstarrt er jedoch und läßt sich dann aus Ligroin umkristallisieren, wobei er in Nadelchen vom Schmelzpunkt 82° erhalten wird.

Beispiel 6.

27 g p-Nitrobenzoylchlorid und 20 g α -Dichlorhydrin werden im Ölbad so lange auf 150 bis 160° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was in der Regel nach 24 Stunden

der Fall ist. Nach dem Erkalten wird die halb feste sirupöse Reaktionsmasse mit Wasser und Sodalösung behandelt, wobei sie allmählich fest wird. Man saugt dann ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert das p-Nitrobenzoyldichloropropanol aus Methylalkohol um, es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 62°.

15 g p-Nitrobenzoyldichloropropanol werden mit 50 g 36prozentiger alkoholischer Salzsäure und 45 g Zinnchlorür bei einer 10 bis 15° nicht übersteigenden Temperatur reduziert. Beim Verdünnen mit Eiswasser scheidet sich infolge von Dissoziation aus der Flüssigkeit das p-Aminobenzoyldichloropropanol ab. Es kristallisiert aus Methylalkohol in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 124°.

Aus dem sauren Filtrat wird nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff der Rest des p-Aminobenzoyldichloropropanols mit Kaliumkarbonat ausgefällt.

Das salzsaure Salz des Esters kristallisiert aus Essigäther in feinen Kriställchen, es schmilzt bei 172°.

Beispiel 7.

10 g p-Aminobenzoyldichloropropanol und 14 g Piperidin werden im Rohre 6 bis 8 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt und der Rohrinhalt, eine mit Öl durchtränkte Kristallmasse, in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Die saure Flüssigkeit äthert man zunächst aus, um Verunreinigungen zu entfernen, und scheidet dann mit Kaliumkarbonat das p-Aminobenzoyldipiperidopropanol ab. Dieses wird mit Äther extrahiert und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels als bald erstarrendes Öl. Aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkristallisiert, bildet es prismatische Blättchen, die bei 158° schmelzen.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 179627 und dessen Zusatz 180291 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Aminobenzoesäurehalogenalkylester mit sekundären Basen umsetzt.

No. 172568. (F. 19941.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Vom 11. März 1905.

Ausgelegt den 22. Februar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Es wurde gefunden, daß man die Alkaminester der p-Aminobenzoesäure darstellen kann, indem man p-Aminobenzoesäurealkylester mit einem Alkamin einige Zeit bis zum Siedepunkt des Alkamins erhitzt. Unter Abspaltung von Alkohol entsteht dann der entsprechende Alkaminester.

Beispiel 1.

3 Teile p-Aminobenzoesäureäthylester und 5 Teile Oxäthylpiperidin werden im Ölbad im offenen Kolben 4 bis 6 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt und sodann das überschüssige Oxäthylpiperidin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert; etwas unveränderter Aminobenzoesäureäthylester wird abfiltriert oder ausgeäthert. Die erhaltene Lösung wird sodann bis zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Chlorhydrat des p-Aminobenzoesäureesters des Oxäthylpiperidins schließlich rein gewonnen. Versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Alkali, so wird die Base als bald erstarrendes Öl gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bildet sie farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 90°.

Beispiel 2.

p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester wird mit der doppelten Menge Oxäthylpiperidin 8 Stunden im Ölbad auf 200 bis 210° erhitzt. Von der erhaltenen Lösung wird das überschüssige Oxäthylpiperidin durch Destillation im Vakuum entfernt. Der entstandene Alkaminester wird durch genaues Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht

und eine geringe Menge unveränderter Dimethylaminobenzoesäuremethylesters mit Äther ausgeschüttelt. Durch Eindampfen erhält man dann das Salz des Alkaminesters. Aus demselben scheidet Soda den Dimethylaminobenzoesäureester des Oxäthylpiperidins als Öl aus, das beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt die Base bei 38 bis 40°.

Beispiel 3.

Man kocht 1 Teil p-Aminobenzoesäuremethylester mit 3 Teilen Oxäthyl-diäthylamin 10 bis 12 Stunden lang am Rückflußkühler und destilliert dann das unveränderte Diäthylaminoäthanol im Vakuum ab. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und die erhaltene Lösung zur Entfernung unveränderter Aminobenzoesäuremethylesters mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung des Chlorhydrats des Alkaminesters wird eingedampft und das kristallisierende Salz abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann man es dann rein erhalten. Die daraus abgeschiedene Base schmilzt (wasserfrei) nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 59 bis 60°.

Die p-Aminobenzoesäurealkaminester sollen als Lokalanästhetika Verwendung für medizinische Zwecke finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Aminobenzoesäurealkylester mit Alkaminen erhitzt.

No. 170587. (F. 20079.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Vom 16. April 1905.

Ausgelegt den 2. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Es wurde gefunden, daß nicht nur die Alkaminester der p-Aminobenzoesäure, sondern auch diejenigen, die sich von o- oder m-Amino-

benzoesäure ableiten, ein hervorragendes Anästhesierungsvermögen besitzen. Zugleich besitzen auch diese Aminobenzoesäurealkaminester

die wichtige Eigenschaft, mit Säuren Salze zu bilden, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen und denen deshalb bei ihrer Verwendung als Anästhesierungsmittel die sonst störende Reizwirkung fehlt.

Die neuen o- und m-Alkaminester kann man herstellen:

1. indem man o- und m-Nitrobenzoesäurealkaminester reduziert,
2. indem man o- und m-Aminobenzoesäureester mit Alkaminen erhitzt,
3. indem man o- und m-Aminobenzoesäure mit Alkaminen verestert,
4. indem man o- und m-Aminobenzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen umsetzt mit primären und sekundären Aminen.

Beispiel 1.

1 Teil Diäthylaminoäthanol wird in 4 Teilen Benzol gelöst, mit 2 Teilen o-Nitrobenzoylchlorid versetzt und das Gemenge, nachdem die Selbsterwärmung vorüber ist, 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man destilliert hierauf das Benzol ab und erwärmt den Rückstand einige Zeit mit Wasser, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Alkali fällt der o-Nitrobenzoyl ester des Diäthylaminoäthanol als Öl aus. Der Nitroester wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert. Aus der mit Schwefelwasserstoff entzintten Lösung wird der o-Aminobenzoesäureester des Diäthylaminoäthanol durch überschüssiges Kaliumkarbonat gefällt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die neue Base als Öl, das bis jetzt nicht kristallisiert erhalten wurde. Durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen gewinnt man das Monochlorhydrat, das aus Alkohol in farblosen Kristallen erhalten wird, die bei 125 bis 127° schmelzen. In Wasser ist es mit neutraler Reaktion sehr leicht löslich.

Beispiel 2.

Die m-Verbindung kann ebenso dargestellt werden wie die o-Verbindung, oder man verfährt folgendermaßen:

m-Aminobenzoesäuremethylester wird mit der dreifachen Menge Diäthylaminoäthanol 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht; alsdann wird das überschüssige Diäthylaminoäthanol im Vakuum abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung zur Entfernung von unverändertem m-Aminobenzoesäuremethylester mit Äther ausgeschüttelt. Durch Eindampfen erhält man das salzsaure Salz des m-Aminobenzoldiäthyl-

aminoäthanol, das nach dem Absaugen aus Alkohol umkristallisiert wird. Es bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120°, die in Wasser leicht löslich sind. Alkalien fällen die Base als farbloses, beim Abkühlen erstarrendes Öl; aus Ligroin umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 45 bis 47°.

Beispiel 3.

1 Teil m-Aminobenzoesäureäthylester wird mit 2 Teilen Oxäthylpiperidin 12 Stunden bis zum Kochen erhitzt und hierauf das unveränderte Oxäthylpiperidin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und die erhaltene Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten m-Aminobenzoesäureäthylester zu entfernen. Die Lösung des Chlorhydrats des Alkaminesters wird zur Kristallisation eingedampft. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird das Monochlorhydrat rein erhalten. In Wasser ist es leicht löslich mit neutraler Reaktion. Durch Alkali wird das m-Aminobenzoyloxäthylpiperidin als Öl gefällt, das beim Abkühlen erstarrt. Aus Petroläther umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 73 bis 74°.

Beispiel 4.

2 Teile Oxäthylpiperidin und 3 Teile m-Aminobenzoesäure werden unter Rühren in 15 Teile gekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen; hierauf wird das Gemenge 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis, übersättigt mit Ammoniak und nimmt den gebildeten Alkaminester mit Äther auf. Zur Reinigung wird er in das Monochlorhydrat übergeführt und dieses aus Alkohol umkristallisiert. Die daraus abgeschiedene Base schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 73 bis 74°.

Beispiel 5.

4 Teile m-Aminobenzoesäurechloräthylester, erhalten durch Ätherifizieren von m-Aminobenzoesäure mit Glykolchlorhydrin oder durch Reduktion von m-Nitrobenzoylglykolchlorhydrin, werden mit 3 Teilen Diäthylamin 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von Wasser als Öl abgeschieden und letzteres in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der m-Aminobenzoesäurediäthylaminoäthanol ester als in der Kälte erstarrendes Öl. Der Ester wird zur Reinigung in das Monochlorhydrat übergeführt und letzteres durch Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 120° erhalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoesäure, darin bestehend, daß man

1. o- und m-Nitrobenzoesäureester der Alkamine reduziert,
2. o- und m-Aminobenzoesäureester mit Alkaminen erhitzt,
3. o- und m-Aminobenzoesäure mit Alkaminen verestert,

4. o- und m-Aminobenzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit primären und sekundären Aminen umsetzt.

A. P. 828070, 828071 vom 29. November 1905. (o- und m-Aminobenzoesäurealkaminester, Beispiel 1 und 2.) Friedr. Stolz und G. Korndörfer (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). Fr. P. 361734 vom 31. August 1905.

No. 172301. (F. 20554.) Kl. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.

Zusatz zum Patente 170587 vom 16. April 1905.

Vom 22. August 1905.

Ausgelegt den 15. Februar 1906. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Es wurde gefunden, daß man die wegen ihres Anästhesierungsvermögens wertvollen Aminoalkoholester der o- und m-Aminobenzoesäure anstatt aus den entsprechenden Nitroalkaminestern (vergl. Hauptpatent 170587) auch aus o- und m-Azobenzoesäurealkaminestern durch Reduktion herstellen kann.

Die bisher nicht bekannten o- und m-Azobenzoesäureaminoalkoholester kann man durch Erhitzen der Azobenzoesäurealkylester mit Alkaminen gewinnen. Sie bilden rote Kristalle oder rote Öle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln und auch in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind.

Ihre Umwandlung in o- und m-Azobenzoesäurealkaminester wird wie folgt ausgeführt.

Beispiel 1.

1 Teil m-Azobenzoylpiperidoäthanol (orange-rote Kristalle, Schmelzpunkt 72 bis 74°) wird in siebenfacher Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und bei einer Temperatur von etwa 50° eine Lösung von 2 Teilen Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure zugegeben. Die orangefarbige Lösung der Azoverbindung wird in kurzer Zeit entfärbt. Nach einigem Erwärmen verdünnt man mit Wasser und übersättigt nach Entfernung des gelösten Zinns durch Schwefelwasserstoff mit Kaliumkarbonat. Die ausgeschiedene Base nimmt man mit Äther auf und erhält diese beim Abdestillieren des Äthers als in der Kälte erstarrendes Öl. Durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt bildet sie Kristalle, die bei 79 bis 80° schmelzen.

Das Monochlorhydrat des Esters schmilzt bei 187 bis 189°.

Beispiel 2.

1 Teil o-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol löst man in 5 Teilen konzentrierter Salzsäure und fügt granuliertes Zinn hinzu. Während der Reaktion läßt man die Temperatur nicht über 60° steigen. Nach Verschwinden der durch die Azoverbindung bedingten Färbung verdünnt man mit Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das konzentrierte Filtrat wird mit Kaliumkarbonat übersättigt und der Diäthylaminoäthanolster mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt er als Öl zurück. Sein Monochlorhydrat kristallisiert aus Alkohol, es schmilzt bei 125 bis 126°.

In entsprechender Weise erhält man andere Aminoalkoholester der o- und m-Aminobenzoesäuren, z. B. m-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol aus dem öligen m-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol; es schmilzt bei 45 bis 47°, sein Monochlorhydrat bei 118 bis 120°.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 170587 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoesäure, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Nitroester hier die entsprechenden Azoester reduziert.

Fr. P. 361734 vom 31. August 1905.

No. 172447. (F. 20909.) KL. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von n-alkylierten o- und m-Aminobenzoesäurealkaminestern.

*Zusatz zum Patente 170587 vom 16. April 1905. *)*

Vom 16. November 1905.

Ausgelegt den 19. Februar 1906. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Durch Patent 170587 ist ein Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoesäuren geschützt. Diese Verbindungen sind wegen ihres Anästhesievermögens wertvoll.

Es wurde nun gefunden, daß, wenn in dem dort angegebenen Verfahren die o- und m-Aminobenzoesäuren oder ihre Ester durch ihre N-Alkylderivate ersetzt werden, ebenfalls Verbindungen, nämlich die Alkaminester jener alkylierten Säuren, entstehen, die durch ihr Anästhesievermögen, namentlich in Form ihrer neutral löslichen und reizlos wirkenden Salze, wertvoll sind.

Beispiel 1.

18 g N-Dimethylantranilsäure werden unter Eiskühlung in 70 g chemisch reine Schwefelsäure eingetragen und dann 15 g Diäthylaminoäthanol zugegeben. Man erwärmt das Gemisch etwa 36 Stunden im Wasserbad und trägt es nach dem Erkalten in Eis. Durch Ammoniak scheidet man dann, unter Vermeidung einer Erwärmung, den gebildeten Ester ab und nimmt ihn in Äther auf. Die ätherische Lösung trocknet man mit Kaliumkarbonat und erhitzt das nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl im Vakuum auf 120°, um Diäthylaminoäthanol zu entfernen. Den Rückstand neutralisiert man mit Salzsäure, verdampft im Vakuum zur Trockne, löst sodann in absolutem Alkohol und gewinnt aus dieser Lösung durch Zusatz von Äther den salzsauren Alkaminester in Kristallen, die bei 135 bis 137° schmelzen; er ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Der aus dem Salz regenerierte Alkaminester ist ein in der Kälte nur schwer erstarrendes Öl, das in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist.

Beispiel 2.

16,5 g N-Äthylantranilsäure mischt man unter Eiskühlung mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure und gibt dann, ebenfalls unter Kühlung, 12 g Oxäthylpiperidin zu. Man erwärmt dann etwa 24 Stunden auf dem

Wasserbad, versetzt die verdünnte Lösung unter Vermeidung einer Erwärmung mit Ammoniak, um den Alkaminester frei zu machen, und nimmt diesen, der sich als Öl ausscheidet, in Äther auf. Wie in dem vorhergehenden Beispiel kann dann der Ester in Form seines Chlorhydrats gereinigt werden. Es scheidet sich aus wenig Alkohol oder aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Äther kristallisiert, und zwar kristallwasserhaltig ab; es schmilzt so bei 106 bis 108°, nach dem Trocknen bei 110° aber kristallwasserfrei bei 142 bis 145°. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Aus ihm machen Alkalien den Alkaminester frei, der ein in Wasser unlösliches, in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösliches, in der Kälte nur schwer erstarrendes Öl ist.

Beispiel 3.

61,5 g m-Dimethylaminobenzoesäure und 60 g Diäthylaminoäthanol werden mit 225 g Toluol gemischt und dann allmählich unter Eiskühlung und Rühren 28,5 g Phosphoroxchlorid, gemischt mit 75 g Toluol, zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt man 2 Stunden im Ölbad auf 120°, schüttelt dann mit Wasser und scheidet aus der wäßrigen Lösung durch überschüssige Soda den gebildeten Ester als Öl ab. Er wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wird getrocknet und der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand mit Salzsäure neutralisiert. Durch Eindampfen gewinnt man dann das Chlorhydrat, das aus Alkohol umkristallisiert werden kann; es schmilzt bei 187°. Der aus ihm regenerierte Alkaminester ist wiederum ein nur schwer fest werdendes Öl, das in Alkohol und Äther leicht, in Wasser wenig löslich ist.

In analoger Weise sind auch andere Alkaminester durch Kombination von alkylierten o- und m-Aminobenzoesäuren mit Alkaminen erhältlich. Man kann auch an Stelle der in vorstehenden Beispielen beschriebenen Verfahren der Veresterung diejenigen anwenden, welche im Erhitzen der Alkylaminobenzoesäurealkylester mit Alkaminen oder in der Umsetzung der Alkylaminobenzoesäurehalogen-

*) Früheres Zusatzpatent 172301.

alkylester mit Aminen bestehen. Diese Verfahren gelangen in analoger Weise, wie im Hauptpatent beschrieben, zur Ausführung.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 170587 geschützten Verfahrens, darin bestehend,

daß man zwecks Darstellung von n-alkylierten o- und m-Aminobenzoealkaminestern die gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes zur Anwendung gelangenden o- und m-Aminobenzoesäuren bezw. deren Ester oder Halogenalkylester durch ihre n-Alkylderivate ersetzt.

No. 188571. (F. 21824.) KL. 12q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salizylsäure.

Vom 29. Mai 1906.

Ausgelegt den 14. Januar 1907. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Es wurde gefunden, daß sich aus Salizylsäure und Alkaminen Ester herstellen lassen, die durch ihre wertvollen therapeutischen Eigenschaften von Bedeutung sind. Diese Ester lassen sich erhalten:

1. durch Veresterung der Salizylsäure mit Alkaminen,
2. durch Einwirkung von Alkylaminen auf die Salizylsäureester der Chlorhydrine,
3. durch Einwirkung von Alkaminen auf die unter dem Namen „Salizylide“ bekannten Polyanhydride der Salizylsäure.

Die neuen Ester sind dadurch wertvoll, daß ihnen einerseits die Salizylsäurewirkung, andererseits zugleich eine anästhesierende Wirkung innewohnt.

Beispiel 1.

Ein Gemisch von 120 g Salizylsäure und 70 g Diäthylaminoäthanol wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann bei 115 bis 120° während 50 Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Nach Erkalten wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert, wobei der Ester als fast farbloses Öl zurückbleibt.

Zur völligen Reinigung kann der Ester in sein Chlorhydrat verwandelt werden, welches durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhalten wird und sich durch Umkristallisieren aus Aceton als weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkt 146° gewinnen läßt.

Das stearinsäure Salz, erhalten durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen des Esters mit Stearinsäure, bildet eine stearinähnliche halb feste Kristallmasse, die bei 30 bis 40° zu einer Masse von salbenartiger Konsistenz zusammensintert.

Beispiel 2.

40 Teile des durch längeres Erhitzen von Salizylsäure mit Glykolchlorhydrin und wenig Schwefelsäure erhaltenen Salizylsäureglykolchlorhydrinesters werden mit 50 Teilen Diäthylamin 17 Stunden gelinde gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit 15 Teilen calcinierter Soda versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein hellbräunliches Öl zurück, das sich nach Reinigung durch das Chlorhydrat als mit dem nach Beispiel 1 dargestellten Salizylsäurediäthylaminoäthanol ester identisch erweist.

Beispiel 3.

Gleiche Teile Salizylid (dargestellt nach Anschütz, Annalen 273, S. 78) und Diäthylaminoäthanol werden 7 Stunden auf 160° erhitzt. Die erkaltete braune Masse wird unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und zerrieben und die salzsaure Lösung von etwas braunem Öl abfiltriert. Dieselbe erstarrt beim Eindampfen im Vakuum nach einigen Tagen zum Kristallbrei, der auf Ton von anhängendem Sirup befreit wird. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man daraus das reine Chlorhydrat des Salizylsäurediäthylaminoäthanol esters in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 146° (vergl. Beispiel 1).

Beispiel 4.

Ein Gemisch von 80 g Salizylsäure und 51,6 g Oxäthylpiperidin wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann bei 115 bis 120° während 50 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach Erkalten wird in Wasser gelöst, mit Soda alkalisch gemacht und

mit Äther ausgeschüttelt. Leitet man in die ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas ein, so fällt das Chlorhydrat des Salizylsäureoxyäthylpiperidylesters als weißer Kristallbrei aus. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man das Chlorhydrat in reiner Form vom Schmelzpunkt 174°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salizylsäure, darin bestehend, daß man

1. Salizylsäure mit Alkaminen verestert,
2. Salizylsäureester von Chlorhydrinen mit Alkaminen umsetzt,
3. Salizylide mit Alkaminen umsetzt.

No. 187593. (F. 21757.) KL. 12 o. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern.

Vom 13. Mai 1906.

Ausgelegt den 21. März 1907. — Erteilt den 10. Juni 1907.

Es wurde gefunden, daß man die Aminozimtsäureester der Alkamine darstellen kann,

a) indem man die Nitrozimtsäureester der Alkamine der Reduktion unterwirft;

b) indem man Aminozimtsäuren und Alkamine mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure verestert;

c) indem man auf Aminozimtsäureester Alkamine in der Wärme einwirken läßt;

d) indem man Aminozimtsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt.

Die neuen Alkaminester sind wertvoll durch ihr hervorragendes Anästhesievermögen, welches dasjenige der Aminobenzoessäurealkaminester mehrfach übertrifft.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

Beispiel 1.

2 Teile p-Nitrozimtsäurechlorid werden in der fünffachen Menge Benzol gelöst, allmählich mit 1 Teil Diäthylaminoäthanol versetzt. Nach beendeter Selbsterwärmung wird das Gemenge noch etwa 5 Stunden am Rückfußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen. Aus der filtrierten Lösung gewinnt man den p-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanoylester durch Übersättigen mit Alkali als rasch kristallisierendes Öl. Er bildet nach dem Umlösen aus Äther rötlichgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 44°. Sein Chlorhydrat bildet hellbräunliche Kriställchen, die in Wasser leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

1 Teil p-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanoylesterchlorhydrat wird in 2 Teilen Wasser gelöst und mit 2 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Man trägt nun unter Rühren bei 50 bis 60° einen Teil granuliertes Zinn ein und läßt dabei die Temperatur 60° nicht über-

steigen. Nach beendeter Reduktion verdünnt man mit lauwarmem Wasser und entzinnt die erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn fällt man die neue Base durch Ammoniak als Kristallmehl aus. Der p-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanoylester bildet, aus Benzol umkristallisiert, blaßgelbe Spieße vom Schmelzpunkt 89°.

Beispiel 2.

1 Teil p-Aminozimtsäuremethylester und 2 Teile Diäthylaminoäthanol werden 10 bis 12 Stunden im Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt; hierauf destilliert man im Vakuum das überschüssige Diäthylaminoäthanol ab. Der Rückstand wird in wenig Alkohol aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird etwa noch vorhandener, unveränderter p-Aminozimtsäuremethylester durch Abfiltrieren und Ausschütteln mit Äther entfernt. Aus der erhaltenen salzsauren Lösung verjagt man den gelösten Äther und Alkohol durch Abdampfen, dann fällt man den entstandenen p-Aminozimtsäurealkaminester durch Übersättigen mit Ammoniak kristallinisch aus. Er besitzt die oben angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 3.

p-Nitrocinnamoylchloräthanol, erhalten durch Einwirkung von p-Nitrozimtsäurechlorid auf Äthylenchlorhydrin, wird in Eisessig suspendiert durch Rühren mit einer konzentrierten salzsauren Zinnchlorürlösung reduziert. Man verdünnt dann mit einer genügenden Menge lauwarmen Wassers, bis das ausgeschiedene Zindoppelsalz gelöst ist und fällt das gelöste Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird mit Alkali übersättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers

erhält man den p-Aminozimtsäurechloräthylester als bald kristallisierendes Öl.

23 Teile p-Aminozimtsäurechloräthylester und 15 Teile Diäthylamin werden 10 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 110° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, um das entstandene salzsaure Diäthylamin zu entfernen. Beim Neutralisieren mit Salzsäure geht dann der p-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanoester in Lösung; er wird durch Übersättigen mit Ammoniak kristallinisch gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt er bei 89°.

Beispiel 4.

2 Teile m-Nitrozimtsäurechlorid werden mit der mehrfachen Menge trockenen Benzols und 1 Teil Diäthylaminoäthanol am Rückflußkühler gekocht. Es bildet sich so der m-Nitrozimtsäurediäthylaminoäthanoester; um ihn zu isolieren, kann man das Benzol abdestillieren und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnehmen. Die salzsaure Lösung fällt man mit Ammoniak und nimmt die Fällung in Äther auf. Zur Entfernung von Diäthylaminoäthanol wird die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläßt dann nach Abdestillieren des Äthers den Nitroalkaminester als Öl. Derselbe Ester wird auch durch Erhitzen von m-Nitrozimtsäuremethylester mit Diäthylaminoäthanol auf 170 bis 180° erhalten. Man erhält den Nitroester in Form des Chlorhydrats, indem man ihn in Alkohol löst und alkoholische Salzsäure zugibt; aus Alkohol kristallisiert bildet das Chlorhydrat Blättchen, die bei 165° schmelzen und leicht in Wasser löslich sind.

1 Teil des Chlorhydrats wird mit 2,5 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und 1,3 Teile Zinn allmählich eingetragen. Man hält die Temperatur unterhalb 60° und verdünnt nach vollendeter Reduktion mit Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und scheidet aus der Lösung den Aminoalkaminester durch Pottasche als Öl ab. Die ätherische Lösung des Esters fluoresziert grünblau. Das salzsaure Salz des m-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanoesters kristallisiert aus absoluter alkoholischer Lösung, wenn dieser ein Äquivalent Chlorwasserstoff zugefügt wird. Aus Alkoholäther kristallisiert bildet es schwach gelbliche Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 143° schmelzen.

Beispiel 5.

3 Teile m-Aminozimtsäure werden unter Kühlung in 20 Teile konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé.) eingetragen und gerührt, bis Lösung erfolgt ist, sodann 2,3 Teile Diäthylaminoäthanol unter Kühlung zugegeben und etwa 24 Stunden auf 100 bis 110° erwärmt. Die erkaltete Lösung wird mit Eiswasser verdünnt und mit Ammoniak im Überschuß zur Abscheidung des Alkaminesters versetzt. Er wird in Äther aufgenommen und wie im vorhergehenden Beispiel isoliert.

Von anderen Aminozimtsäurealkaminestern, die nach den genannten Verfahren hergestellt werden, sind noch die folgenden anzuführen:

m-Aminozimtsäurepiperidoäthanoester; aus Benzol kristallisierend Nadeln bildend, die bei 94° schmelzen. Das zugehörige Chlorhydrat bildet aus Alkohol kristallisierende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 172° schmelzen.

o-Aminozimtsäurepiperidoäthanoester; bildet gelbe Blättchen, Schmelzpunkt 75°; das Chlorhydrat desselben ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, es schmilzt bei 82°.

o-Aminozimtsäurediäthylaminoäthanoester; ein gelbes Öl, dessen Chlorhydrat äußerst leicht löslich ist.

p-Aminozimtsäurediäthylaminopropanolester; ein gelbes Öl, dessen Chlorhydrat äußerst leicht löslich ist.

p-Aminozimtsäurepiperidopropanolester; aus Ligroin in weißen Blättchen, Schmelzpunkt 122°, kristallisierend, ein äußerst leicht lösliches Chlorhydrat bildend.

p-Aminozimtsäurepiperidoäthanoester; bildet aus Alkohol kristallisiert Nadeln, Schmelzpunkt 126°; das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern, darin bestehend, daß man

- a) Nitrozimtsäurealkaminester reduziert,
- b) Aminozimtsäuren mit Alkaminen verestert,
- c) Aminozimtsäureester mit Alkaminen erhitzt,
- d) Aminozimtsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt.

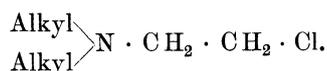
No. 189335. (M. 29102.) KL. 12 q. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäurealkaminestern.

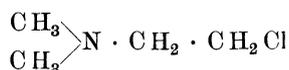
Vom 6. Februar 1906.

Ausgelegt den 2. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoesäureestern von N-tertiären Aminoalkoholen und besteht in der Wechselwirkung von p-aminobenzoesauren Salzen mit Chlorderivaten der allgemeinen Formel:



Die betreffenden Chlorderivate sind bisher in ihrem Verhalten und ihren Reaktionen noch wenig erforscht. Chloräthylmethylamin

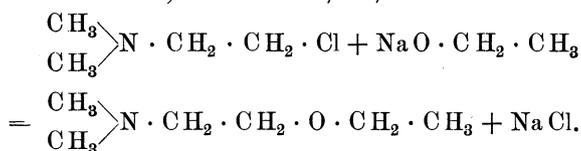


wurde von Knorr (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 37 [1904], S. 3508) beschrieben. Die freien Basen sind wenig be-

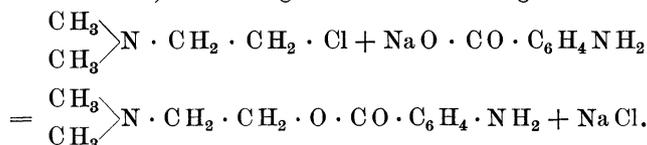
ständig und neigen zu inneren Kondensationen. Um so überraschender ist die Beobachtung, daß sie mit den Salzen der p-Aminobenzoesäuren bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung von Estern reagieren.

Berichte, 37 [1904], S. 3505, wird die Umsetzung des Chloräthylmethylamins mit äthylalkoholischem Natron beschrieben, also mit einer sehr starken Base; bei dem beanspruchten Verfahren soll die Umsetzung mit dem Salze einer Aminokarbonsäure erfolgen. Es war in keiner Weise aus der angegebenen Literaturstelle zu entnehmen, daß die Reaktion in dem erwähnten Sinne möglich sein werde, da die Karbonsäuren Metall viel fester binden als die Alkohole und die Umsetzung daher viel schwerer stattfindet. Wie auch folgende Gleichungen zeigen, sind die beiden Reaktionen grundsätzlich voneinander verschieden:

a) Berichte, 37, 3505.

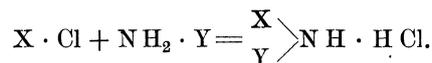


b) Vorliegende Erfindung.



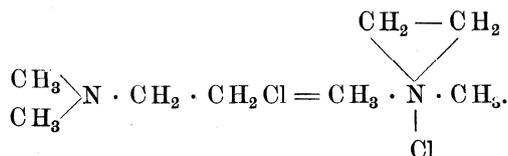
Es sei dabei noch bemerkt, daß die bei dem vorliegenden Verfahren angewendete Karbonsäure eine Aminogruppe enthält, die

bekanntlich sehr leicht mit aliphatischen Chlorderivaten sich im Sinne folgender Gleichung umsetzt:



Eine derartige Umsetzung war um so mehr zu befürchten, als sich aus Berichte 37, S. 3512, ergibt, daß die Dialkylchloräthylamine sogar

mit der eigenen tertiären Aminogruppe sich zu quaternären Derivaten umsetzen:



Noch mehr war eine Umsetzung mit der primären Aminogruppe der Karbonsäure zu erwarten, die zu einer derartigen Umsetzung besonders geeignet ist.

Aus der erwähnten Literaturstelle ergibt sich, daß die Umsetzung zu inneren Kondensationsprodukten rasch erfolgt. Die Bildung des inneren quaternären Produktes ist nach 15 Stunden quantitativ, schon nach 2 Stunden ist der Salzsäureverbrauch beim Neutralisieren von 22 ccm auf 4 ccm zurückgegangen, also die Umsetzung zu 81,8 pCt beendet.

Beispiel:

18 Teile Chloräthyl-diäthylamin werden mit 25 Teilen p-aminobenzoesaurem Natrium, welches sorgfältig getrocknet ist, innig verrieben und dann etwa eine Stunde auf 120 bis 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, die Base nach Zugabe von Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Kaliumkarbonat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert, bis zur Kristallisation im Vakuum eingedampft, die

Kristallmasse abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz ist das Monochlorhydrat des Aminobenzoessäureesters des Diäthylamino-äthanol und zeigt den Schmelzpunkt 156° sowie den der Formel

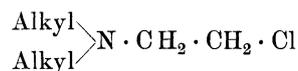


entsprechenden Stickstoffgehalt.

An Stelle des Chloräthyl-diäthylamins können andere Chloralkyldialkylamine Anwendung finden, auch kann die Umsetzung in indifferenten Lösungsmitteln erfolgen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoessäurealkaminestern, darin bestehend, daß man Chloräthyl-dialkylamine der allgemeinen Formel



auf p-aminobenzoesaure Salze einwirken läßt.

No. 194365. (E. 11993.) KL. 12q. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN

Verfahren zur Darstellung von Diamino- und alkylierten Diaminobenzoylalkaminen.

Vom 30. September 1906.

Ausgelegt den 10. Oktober 1907. — Erteilt den 30. Dezember 1907.

Es wurde gefunden, daß die bisher unbekannt Alkaminester der m-p-Diaminobenzoessäure und der alkylierten m-p-Diaminobenzoessäuren, die man herstellen kann:

1. durch Veresterung der m-p-Diamino- oder der alkylierten m-p-Diaminobenzoessäuren mit Alkaminen,
2. durch Reduktion der m-p-Dinitro-, Aminonitro- bzw. Alkylaminonitrobenzoessäurealkaminester,
3. durch Umsetzung von m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoessäurehalogenalkylestern mit sekundären Aminen,
4. durch Erhitzen der m-p-Diamino- oder alkylierten m-p-Diaminobenzoessäureester mit Alkaminen,

als Medikamente wertvoll sind. Die neuen Verbindungen, die neutral reagierende Salze bilden, wirken lokalanästhesierend und zeichnen sich durch geringe Giftigkeit neben starkem und andauerndem Anästhesierungsvermögen vor den schon bekannten synthetischen Mitteln aus.

Die Prüfung der m-p-Diamino- und Alkyl-diaminobenzoessäurealkaminester in ihren typi-

schen Repräsentanten hat nämlich ergeben, daß diese Verbindungen in Form ihrer Monochlorhydrate ebenso reizlos wirken wie das p-Aminobenzoessäurediäthylaminoäthanol (Novokain), sie wirken aber besser anästhesierend, ihre Wirkung ist länger anhaltend. Die Giftigkeit der Diaminoalkaminester ist eine erheblich geringe als die der Monoaminoalkaminester sowohl bei subkutaner als intraspinaler Injektion.

Beispiel 1.

In 150 g konzentrierter Schwefelsäure werden unter guter Kühlung 15 g m-p-Diaminobenzoessäure oder deren Methylester und 30 g Diäthylaminoäthanol eingetragen; dann erwärmt man die Masse 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad, wobei Lösung erfolgt, gießt auf Eis, macht mit Ammoniak alkalisch, sättigt mit Kaliumkarbonat und äthert aus. Zur Entfernung überschüssigen Diäthylaminoäthanol wäscht man den Ätherauszug mit Wasser und dunstet ihn dann ein, wobei das m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol als Öl zurückbleibt. Es bildet

mit der monomolekularen Menge Salzsäure ein Monochlorhydrat, welches aus absolutem Alkohol in Nadeln kristallisiert und bei 163° schmilzt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und reagiert gegen Kongo und Lakmus neutral.

Verwendet man, wie vorstehend erwähnt, an Stelle der mit dem Alkamin zu veresternden Säure deren Alkylester, so ist der Reaktionsverlauf der gleiche, indem nur der Alkylester zunächst einer Spaltung in Alkohol und Säure unterliegt.

Beispiel 2.

Man sättigt eine Suspension von 10 g m-Nitro-p-aminobenzoesäure in 30 g Äthylenchlorhydrin mit Salzsäuregas, fügt 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, kocht einige Stunden unter Rückfluß, trägt die Masse dann in Wasser ein und macht die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch; es scheidet sich dann der m-Nitro-p-aminobenzoesäurechloräthylester ab. Dieser kristallisiert aus Alkohol in bräunlichgelben Nadeln oder Tafeln und schmilzt bei 145 bis 146°. Erhitzt man 6,5 g des Chloräthylesters mit 7 g Diäthylamin etwa 8 Stunden im Rohr auf 110 bis 120°, so erhält man eine von Kristallen durchsetzte ölige Reaktionsmasse. Zu ihr fügt man Wasser oder Natriumkarbonat, äthert dann aus, schüttelt die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure durch und scheidet aus der abgetrennten sauren Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat das m-Nitro-p-aminobenzoyldiäthylaminoäthanol ab. Dieses kann in Äther aufgenommen werden und hinterbleibt beim Abdunsten des Lösungsmittels als basisches gelbes Öl, sein salzsaures Salz kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208°.

Reduziert man das m-Nitro-p-aminobenzoyldiäthylaminoäthanol mit Zinn und Salzsäure mit der Vorsicht, daß man die Temperatur nicht über 40 bis 45° steigen läßt, so geht das gelbe Salz der Nitroaminoverbindung allmählich in Lösung, und die Reaktionsflüssigkeit wird farblos; man verdünnt mit Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und scheidet mit Kaliumkarbonat nun das m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol ab. Man kann es in Äther aufnehmen und aus ihm das schon erwähnte Monochlorhydrat vom Schmelzpunkt 163° herstellen.

Beispiel 3.

Man trägt unter Kühlung 10 g m-Nitro-p-dimethylaminobenzoesäure oder deren Methyl-ester (Reverdin und Deletra; Ber. 39, [1906], S. 972) und 20 g Diäthylaminoäthanol in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein und erwärmt 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad. Gießt man die entstehende Lösung auf Eis, fügt Ammoniak hinzu, sättigt mit Kalium-

karbonat und äthert aus, so hinterläßt die ätherische Lösung, aus der man durch Ausschütteln mit Wasser überschüssiges Diäthylaminoäthanol entfernt hat, m-Nitro-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanol in Form eines basischen gelblichen Öles.

Reduziert man diese Verbindung und arbeitet in gleicher Weise wie in Beispiel 2, so erhält man das m-Amino-p-dimethylaminobenzoyldiäthylaminoäthanol als basisches Öl. Dieses liefert ein Monochlorhydrat, das aus einem Gemisch von Essigäther und Alkohol in Nadelchen kristallisiert und bei 164° schmilzt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und reagiert gegen Kongo und Lakmus neutral.

Beispiel 4.

10 g m-p-Diaminobenzoesäure werden in 30 g Äthylenchlorhydrin suspendiert und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach Zugabe von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhitzt man einige Stunden am Wasserbade, gießt dann die Masse auf Eis und macht mit Natriumkarbonat alkalisch. Hierbei fällt der m-p-Diaminobenzoesäurechloräthylester aus. Er kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Gasolin in Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

1 Teil des Esters wird mit 3 Teilen Diäthylamin etwa 8 Stunden im Einschlußrohr auf 110 bis 120° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Natriumkarbonat versetzt und ausgeäthert; der Ätherlösung entzieht man dann das m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol mit verdünnter Salzsäure und scheidet dasselbe aus der salzsauren Lösung wieder mit Kaliumkarbonat als Öl ab. Das m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol wird schließlich in das Monochlorhydrat vom Schmelzpunkt 163° übergeführt.

Beispiel 5.

3 g m-p-Diaminobenzoesäuremethylester werden mit 10 ccm Diäthylaminoäthanol im Ölbad 8 bis 10 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Dann nimmt man die Masse in Wasser auf und versetzt mit Kaliumkarbonat, wobei das rohe m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol, welches Diäthylaminoäthanol und m-p-Diaminobenzoesäuremethylester als Verunreinigungen enthält, als Öl ausfällt. Dieses wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung zur Fortschaffung überschüssigen Diäthylaminoäthanol mit Wasser gewaschen und der Äther verdunstet, wobei ein Rückstand hinterbleibt, den man in verdünnter Essigsäure auflöst und ausäthert, wodurch der m-p-Diaminobenzoesäuremethylester entfernt wird. Fügt man zur essigsauren Lösung nun Kaliumkarbonat, so fällt das reine m-p-Diaminobenzoyldiäthylaminoäthanol als Öl aus.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der m-p-Diamino- und alkylierten Diaminobenzoesäurealkaminester:

1. durch Veresterung der m-p-Diamino- bzw. alkylierten Diaminobenzoesäuren mit Alkaminen,
2. durch Reduktion der m-p-Dinitro-, m-p-

Nitramino- und Nitroalkylaminobenzoesäurealkaminester,

3. durch Erhitzen von m-p-Diamino- und alkyliertem Diaminobenzoesäurehalogenalkylester mit Aminem,
4. durch Erhitzen der m-p-Diamino- und alkylierten Diaminobenzoesäureester mit Alkaminen.

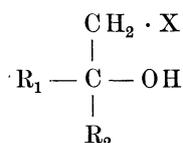
No. 169787. (E. 9926.) Kl. 12 q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern.

Vom 8. Oktober 1903.

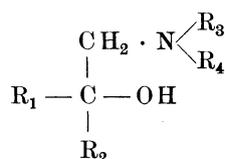
Ausgelegt den 4. Dezember 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

In den Patenten 169746 und 169819 ist gezeigt worden, daß durch Einwirkung von aliphatischen Aminen auf Halogenhydrine der Formel:



(R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ desgl.; X = Halogen)

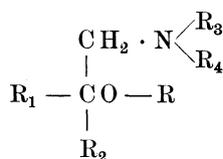
bzw. durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen, z. B. Alkyl · Mg · Halogen auf Aminoacetone oder Ester einer Aminosäure mit tertiärer Aminogruppe, Aminoalkohole der Zusammensetzung:



(R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ desgl.; R₃ = Alkyl; R₄ = Alkyl oder Wasserstoff; bzw. R₃ und R₄ = Alkyl)

entstehen.

Das vorliegende Verfahren betrifft nun die Darstellung acidylierter Derivate der in den Patenten 169746 und 169819 beschriebenen Aminoalkohole von der Zusammensetzung:



(R = Acidyl; R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ desgl.; R₃ und R₄ = Alkyl),

welche somit eine tertiäre Aminogruppe enthalten.

Seit der Einführung des Cocains in der Chirurgie sind vielfach Versuche angestellt worden, um ein Produkt zu erhalten, das zwar die gleichen physikalischen Eigenschaften wie das Cocain besitzt und dabei ebenso wirksam wie dieses, aber weniger toxisch (giftig) und billiger ist.

Beim Studium des physiologischen Einflusses der das Cocain kennzeichnenden Gruppen war festgestellt worden, daß seine anästhesierende Wirkung nicht unbedingt an das Vorhandensein des Atomkomplexes COO · CH₃ gebunden ist. So wirkt beispielsweise das Benzoylderivat des α-Tropins, d. h. das Tropacocain, im hohen Grade analgesierend (örtlich anästhesierend). Dies ist auch der Fall beim Eucain β, einem Chlorhydrat des Benzoylvinyldiacetonalkamins, das keine Karboxylgruppe enthält, im Gegensatz zum Eucain α, das seinerseits die drei kennzeichnenden Gruppen des Cocains aufweist.

Somit scheint die Eigenschaft dieser Körper, örtlich anästhesierend wirken zu können, von dem Vorhandensein zweier Gruppen abhängig zu sein, und zwar:

1. einer sekundären oder tertiären Aminogruppe;

2. einer tertiären Alkoholgruppe, die durch eine beliebige aromatische Säure verestert ist.

Es sind jedoch bisher hinsichtlich der örtlich anästhesierenden Eigenschaften nur solche Aminoalkohole näher untersucht worden, die vom Piperidin (Eucain und Tropacocain) abstammen. Der Einfluß des Piperidinkerns auf die Toxizität (Giftigkeit) dieser Verbindungen ist bekannt. Es wurde nun gefunden, daß:

1. die acidylierten Derivate der meisten Aminoalkohole örtlich anästhesierende Eigenschaften besitzen;

2. die Anwesenheit eines Piperidinkerns hierzu nicht erforderlich ist;

3. diese Eigenschaften ihren höchsten Punkt zu erreichen scheinen, wenn die Alkoholgruppe eine tertiäre ist und die Aminogruppe sich in der Nähe der Alkoholgruppe befindet.

Die Aminoalkohole der oben angeführten Zusammensetzung bezw. ihre Ester besitzen starke und andauernde örtliche anästhesierende Eigenschaften; sie sind fast gar nicht giftig, und ihre physikalischen Eigenschaften machen sie zum Gebrauch in der Therapie sehr geeignet. Ihre Salze sind nämlich in Wasser leicht löslich, eine Einspritzung von letzteren wirkt nicht schmerzerregend, und diese Lösungen sind selbst nach längerem Kochen vollkommen beständig.

Die Darstellung der acylylierten Derivate (Ester) geschieht nach den üblichen Methoden:

1. Indem man die gemäß den Patenten 169746 und 169819 erhältlichen Aminoalkohole mit einem Säurechlorid behandelt (vergl. Berthelot C. R. Ac. d. Sc. 73, S. 493; Schotten-Baumann, Berichte 17, S. 2445; 19, S. 3219)

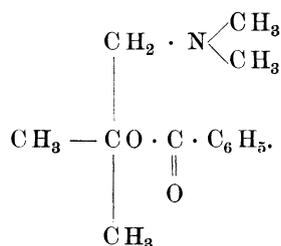
a) in Gegenwart von Pyridin (Einhorn, Liebigs Ann. 301, 7),

b) in einfacher Weise, indem man das betreffende Säurechlorid in ätherischer oder benzolischer Lösung mit dem Aminoalkohol vermischt.

2. Indem man die Base in benzolischer Lösung mit Benzoesäureanhydrid behandelt (Willstätter).

Beispiel 1.

Dimethylaminotrimethylbenzoylkarbinol.

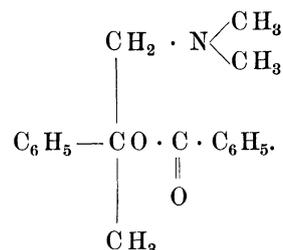


100 g Dimethylaminotrimethylkarbinol (vom Siedepunkt 60° unter 48 mm Druck) werden in 200 g Benzoylchlorid gelöst, das seinerseits in der gleichen Gewichtsmenge Benzol gelöst ist. Das Gemisch bleibt anfänglich wasserhell und erhitzt sich in beträchtlichem Maße. Dann geht das Ganze plötzlich in den festen Aggregatzustand über, und es resultiert eine kristallinische Masse. Man schleudert diese nach erfolgter Abkühlung aus, wäscht wiederholt mit Benzol und kristallisiert die Masse aus absolutem

Alkohol um. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Das Chlorhydrat des Dimethylaminotrimethylbenzoylkarbinols kristallisiert aus absolutem Alkohol in wunderschönen durchsichtigen Würfeln, die an der Luft verwittern. Diese sind in Wasser sowie in warmem Methylalkohol sehr leicht löslich, in Aceton dagegen fast unlöslich und schmelzen bei 202°.

Beispiel 2.

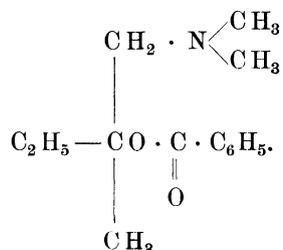
Dimethylaminodimethylphenylbenzoylkarbinol



50 g Dimethylaminodimethylphenylkarbinol (welches bei 147 bis 149° unter 24 mm Druck siedet) werden mit 1 l normaler Ätznatronlösung vermischt. Alsdann werden 100 g Benzoylchlorid tropfenweise zu der erkalteten Masse gegeben und das Ganze lebhaft geschüttelt. Das Eintropfen des Benzoylchlorids wird etwa 2 Stunden fortgesetzt. Darauf schüttelt man die Masse noch 1 Stunde und überzeugt sich von Zeit zu Zeit, ob das Gemisch noch eine ausgeprägte alkalische Reaktion aufweist. Alsdann wird die Masse durch Benzol ausgelaugt. Die Benzollösung wird sorgfältig mit ausgeglühtem schwefelsauren Natrium getrocknet und das Benzoylderivat als Chlorhydrat mittelst einer ätherischen Salzsäurelösung ausgefällt. Darauf wird das Chlorhydrat mit Benzol ausgewaschen und dann in der Wärme in absolutem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert das Salz in Form umfangreicher glänzender Platten aus, die in Wasser wenig löslich sind und bei 206° schmelzen.

Beispiel 3.

Dimethylaminodimethyläthylbenzoylkarbinol



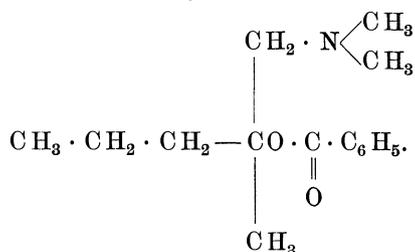
Der entsprechende Aminoalkohol siedet bei 57° unter 23 mm Druck und bei etwa 140° bei gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Das Benzoylderivat ist flüssig und siedet ohne Zersetzung bei 149° und 25 mm Druck. Das Chlorhydrat kristallisiert aus absolutem Alkohol in sehr feinen Nadeln oder glänzenden Blättchen aus, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Aceton dagegen wenig löslich sind, ferner sich in Methylalkohol sehr gut lösen. Der Körper schmilzt bei 175°.

Das in Form von feinen Nadeln kristallisierende Oxalat schmilzt bei 145°.

Beispiel 4.

Dimethylaminodimethylpropylbenzoylkarbinol

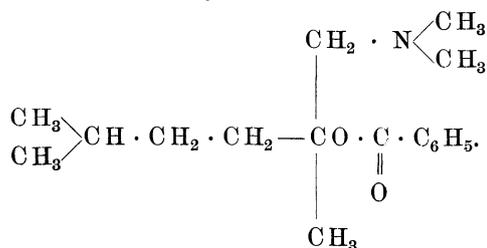


Der entsprechende Aminoalkohol siedet bei 78° unter 35 mm Druck.

Das Benzoylchlorhydrat ist in Alkohol, Wasser und Essigsäureester sehr leicht löslich. Er kristallisiert aus einem Alkoholäthergemisch in kleinen, sehr hygroskopischen Nadeln aus, die bei 146° schmelzen.

Beispiel 5.

Dimethylaminodimethylisoamylbenzoylkarbinol

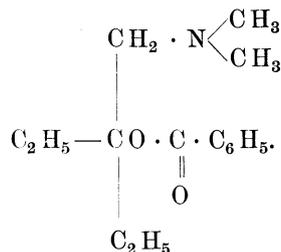


Der entsprechende Aminoalkohol siedet bei 98 bis 99° unter 24 mm Druck.

Das Benzoylchlorhydrat kristallisiert aus einem Alkoholäthergemisch in feinen, langen, seidenähnlichen Nadeln aus, die bei 138° schmelzen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in kochendem Aceton dagegen fast unlöslich. Sein Geschmack ist sehr bitter und beißend. Das Platinchloridsalz schmilzt bei 178° ohne Zersetzung.

Beispiel 6.

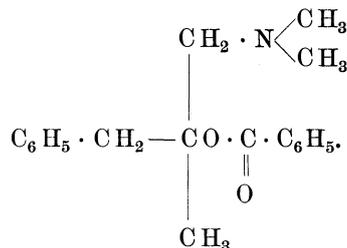
Dimethylaminomethyläthylbenzoylkarbinol



Der entsprechende Aminoalkohol siedet bei 78° unter 23 mm Druck. Das Benzoylchlorhydrat schmilzt bei 189° und kristallisiert aus absolutem Alkohol in schönen glänzenden Prismen.

Beispiel 7.

Dimethylaminodimethylbenzylbenzoylkarbinol

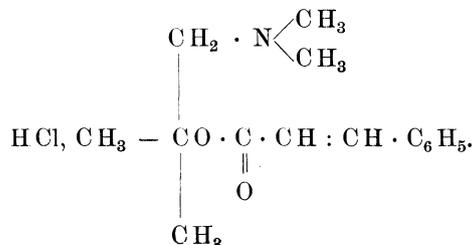


Der entsprechende Aminoalkohol siedet bei 144° unter 24 mm Druck. Das Benzoylchlorhydrat kristallisiert aus Methylalkohol in wunderschönen glänzenden und großen Kristallen aus, die bei 195° schmelzen. Es ist in kochendem absoluten Alkohol sehr leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in feinen Nadeln, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Nachstehend sind einige Beispiele für die Darstellung von anderen acidylierten Aminoalkoholen, und zwar der Cinnamyl-, Isovaleryl- und Acetyl-derivate ausgeführt. Die Darstellung dieser Körper entspricht im wesentlichen derjenigen der Benzoylderivate.

Beispiel 8.

Dimethylaminotrimethylcinnamylkarbinolchlorhydrat



Dieser Körper wird erhalten, indem man 1 Gewichtsteil Zimmtsäurechlorid in 4 Gewichtsteilen Benzol, und anderseits 1 Gewichtsteil des Dimethylaminotrimethylkarbinols in 4 Gewichtsteilen Benzol löst und miteinander vermischt.

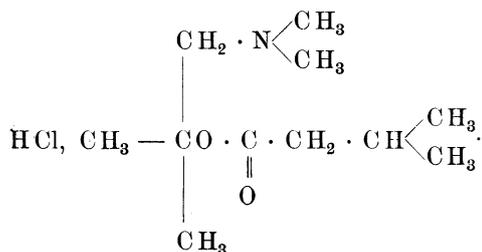
Das Gemisch ist zunächst wasserhell, erhitzt sich alsbald stark, worauf nach kurzer Zeit das Cinnamylchlorhydrat in einer der theoretischen Menge annähernd entsprechenden ausfällt. Das Produkt wird ausgeschleudert und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Es werden so Kristalle in Form großer Täfelchen erhalten, die in warmem absoluten Alkohol ziemlich löslich, in kaltem dagegen weniger löslich sind. Der Körper ist außerdem in Aceton löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Die Chlorhydrate des weiter unten beschriebenen Cinnamylderivates sowie die der Isovaleryl-derivate werden in derselben Weise dargestellt.

Beispiel 9.

Dimethylaminotrimethylisovalerylkarbinolchlorhydrat



Die Darstellung dieses Körpers entspricht der des vorhergehenden, nur hat man an Stelle des Zimmtsäurechlorids das Isovalerylchlorid zu verwenden.

Man erhält große Blättchen, die sich fettig anfühlen, einen bitteren und frischen Geschmack, sowie einen schwachen Geruch besitzen. Der Körper löst sich in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Benzin und Äther, sehr gut.

Die Verbindung schmilzt bei 112°, jedoch in sehr unvollkommener Weise.

Beispiel 10.

Dimethylaminodimethyläthylisovalerylkarbinolchlorhydrat.

Dieser Körper wird in derselben Weise wie der vorhergehende erhalten und kristallisiert in Form von großen, sich fettig anführenden Blättchen. Die physikalischen Eigen-

schaften des Produktes entsprechen denjenigen des vorhergehenden Körpers. Es besitzt einen frischen Geschmack, wirkt leicht anästhesierend, erweicht bei 120° und schmilzt vollständig bei 150°.

Beispiel 11.

Dimethylaminodimethyläthylcinnamylkarbinolchlorhydrat.

Dieser Körper wird erhalten, indem man gleiche Gewichtsteile des entsprechenden Aminoalkohols und von Zimmtsäurechlorid in Benzol auflöst.

Der Körper kann aus mit Äther versetztem Alkohol umkristallisiert werden und ergibt dann glänzende Blättchen. Das Produkt besitzt einen sehr bitteren Geschmack und wirkt stark anästhesierend. Es ist in absolutem Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 203°.

Beispiel 12.

Dimethylaminodimethylisobutylcinnamylkarbinolchlorhydrat.

Die Darstellung dieses Körpers entspricht der des vorhergehenden. Er besteht aus großen Blättchen, die in Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die Verbindung wird aus einem Alkoholäthergemisch umkristallisiert und schmilzt dann bei 185°.

Beispiel 13.

Dimethylaminodimethylisoamylcinnamylkarbinolchlorhydrat.

Der Körper wird in der gleichen Weise wie die vorher beschriebenen Substanzen erhalten und kristallisiert aus einem Gemisch, welches aus Aceton und wasserfreiem Äther besteht, in schönen prismatischen Nadeln, die bei 104° schmelzen.

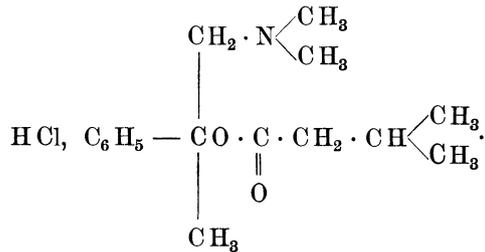
Beispiel 14.

Dimethylaminodimethylbenzylcinnamylkarbinolchlorhydrat.

Dieses Produkt wird erhalten, indem man die entsprechende Benzylbase und Zimmtsäurechlorid in Benzol auflöst. Es entstehen kleine leichte Blättchen, die in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Beispiel 15.

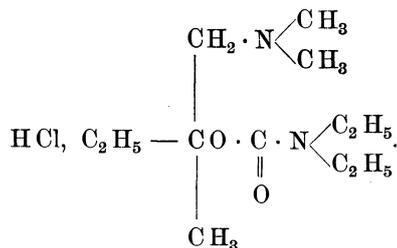
Dimethylaminodimethylphenyliso-
valerylkarbinolchlorhydrat



Man löst gleiche Gewichtsteile des entsprechenden Aminoalkohols und von Isovalerychlorid in Benzol auf. Dabei tritt eine lebhaft Erwärmung ein. Nach dem Erkalten der Masse kristallisiert das Endprodukt in feinen Nadeln aus. Es ist in fast allen Lösungsmitteln löslich und kann mittelst eines Alkoholäthergemisches umkristallisiert werden. Man erhält so feine glänzende Nadeln, die einen schwachen Geruch besitzen und bei 180° schmelzen.

Beispiel 16.

Diäthylkarbaminsäureester des Dimethylaminodimethyläthylkarbinolchlorhydrats



Der Körper wird erhalten, indem man gleiche Gewichtsteile Diäthylkarbaminsäurechlorid



und Dimethylaminodimethyläthylkarbinol ohne Lösungsmittel einen Tag lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Die klebrige Masse wird mit Äther ausgezogen und mit Natriumkarbonat versetzt. Dann wird die Masse von neuem mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung, nachdem sie mittelst geglühten Kaliumkarbonats gut ausgetrocknet ist, abdestilliert.

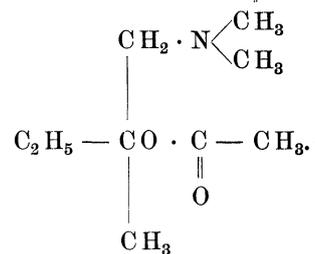
Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert und die Base bei 135 bis 140° unter 41 mm Druck abgezogen.

Die so erhaltene Base wird in das Chlorhydrat umgewandelt, indem man gasförmige Salzsäure in wasserfreiem Äther auflöst und mit der Base vermischt.

Das Chlorhydrat fällt aus und kann aus einem Gemisch aus Alkohol und wasserfreiem Äther umkristallisiert werden. Man erhält feine glänzende Nadeln oder Blättchen, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind und bei 144° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

Beispiel 17.

Dimethylaminodimethyläthyl-
acetylkarbinol



Man erhitzt das entsprechende Karbinol mit dem doppelten Gewichtsteil Essigsäureanhydrid etwa 4 Stunden auf 120°. Das Einwirkungsprodukt wird mit Wasser und Natriumkarbonat behandelt und dann mit Äther extrahiert. Der freie Ester siedet bei 80 bis 85° unter 32 mm Druck. Er riecht schwach nach Essigsäure und färbt sich unter gleichzeitiger Zersetzung schnell an der Luft.

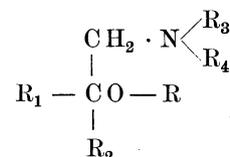
Beispiel 18.

Dimethylaminodimethyläthyliso-
valerylkarbinol.

Die Herstellung dieser Verbindung entspricht der des im vorhergehenden Beispiel besprochenen Esters. Sie besitzt einen starken Heringsgeruch. Das Produkt ist wasserhell und siedet ohne Zersetzung bei 128° unter 32 mm Druck.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern der Zusammensetzung:



(R = Acidyl; R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ desgl.; R₃ und R₄ = Alkyl)

dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß den Patenten 169746 und 169819 erhältlichen Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe acidyliert.

A. P. 829374 vom 3. Juni 1905. E. Fourneau. Fr. P. 339131 vom 29. Oktober 1903. Poulenc Frères und E. Fourneau.

Das salzsaure Salz des Dimethylaminobenzoylpentanol (Beispiel 3) hat unter der Bezeichnung *Stovain* eine sehr günstige Aufnahme als lokales Anästhetikum gefunden. Ausführliche Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Verbindung des obigen und der folgenden Patente machte E. Fourneau, Compt. rend. 138, 766. Journ. pharm. chim. 20, 481.

No. 181175. (F. 11031.) KL. 12o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

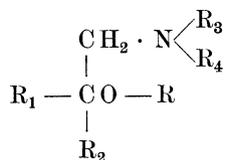
Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern.

Zusatz zum Patente 169787 vom 8. Oktober 1903.

Vom 8. Oktober 1903.

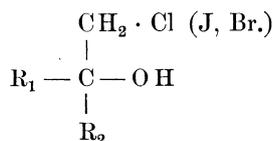
Ausgelegt den 11. Oktober 1906. — Erteilt den 31. Dezember 1906.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung der acidylierten Derivate von Aminoalkoholen, die eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre Aminogruppe enthalten und folgende Zusammensetzung besitzen:



(R = Acidyl; R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ und R₃ desgl.; R₄ = Acidyl).

Durch Einwirkung von sekundären Aminen, beispielsweise des Dimethylamins, auf Halogenhydrine der Struktur:



ergeben sich gemäß Patent 169746 Aminoalkohole, bei denen nur ein Wasserstoffatom, und zwar das des Hydroxyls OH durch einen Säurerest ersetzbar ist (Patent 169787).

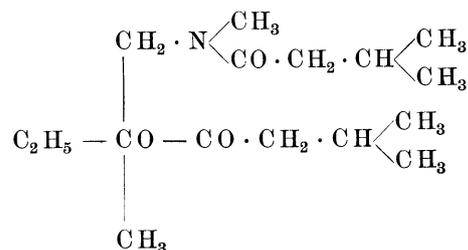
Anders verhält es sich dagegen, wenn man Säurechloride oder -anhydride auf Aminoalkohole mit sekundärer Aminogruppe einwirken läßt, die von der Einwirkung von primären Aminen (beispielsweise des Methylamins) auf die Halogenhydrine herrühren.

In diesem Falle, obwohl theoretisch eine große Anzahl acidlyierter Derivate entstehen kann, bilden sich in der Praxis in Gegenwart eines Überschusses eines Säurechlorids nur Spuren eines Monoacidlyderivates, welches basische Eigenschaften besitzt und folglich mit

den Mineralsäuren kristallisierte Salze ergeben kann. Es ist also das Diacidlyderivat, das stets vorherrscht.

Beispiel 1.

Divalerylmethylaminodimethyläthylkarbinol.



Die Base kann leicht dadurch erhalten werden, daß man das entsprechende Chlorhydrin mit Methylamin behandelt.

Man nimmt beispielsweise 120 g Chlorhydrin und 350 g Monomethylamin in 25 prozentiger Alkohollösung.

Die Masse wird im Druckkessel 1 Tag lang auf 125° erhitzt. Dann wird das überschüssige Methylamin ausgetrieben und ferner eine Neutralisierung mittelst verdünnter Salzsäure vorgenommen, wonach im Vakuum abdestilliert wird. Die Flüssigkeit wird mit Ätznatron gesättigt. Ein Teil der Base trennt sich dabei ab. Nun wird der übrig bleibende Teil mittelst Chloroform oder Äther ausgelaugt. Alsdann wird die Base im Vakuum fraktioniert, nachdem die chloroformhaltige Lösung mittelst trocknen Natriumcarbonats getrocknet und das Chloroform oder der Äther verdampft wurde.

Fast das ganze Einwirkungsprodukt destilliert bei 80° und 52 mm Druck. Es ergibt sich nur eine sehr geringe Menge Rückstand, und die Ausbeute beträgt 70 g.

Das Divalerylderivat der sekundären Base wird in folgender Weise dargestellt:

Die Base (110 g) wird in eine Flasche mit breitem Hals zusammen mit einer geringen Menge einer 40 prozentigen Ätznatronlösung eingeführt, dann setzt man unter stetigem Rühren 150 g Valerylchlorid und 1300 g 10 prozentige Natronlauge tropfenweise zu.

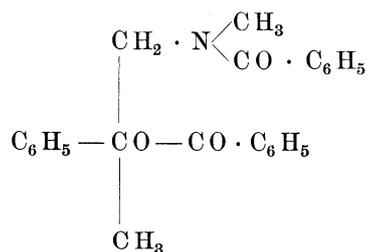
Nachdem das Valerylchlorid reagiert hat, wird das Öl, welches sich abgetrennt bzw. ausgeschieden hat, mittelst Chloroform ausgelaugt bzw. extrahiert. Die chloroformhaltige Lösung wird nun mit Natronlösung, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen; ferner wird die Masse getrocknet und schließlich verdampft.

Der aus dem Divalerylderivat gebildete Rückstand siedet im Vakuum bei 162° und 26 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 132 g.

Das Divalerylderivat ist eine nur einen schwachen Geruch besitzende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in konzentrierten Säuren dagegen löslich ist.

Beispiel 2.

Dibenzoylmethylaminodimethylphenylkarbinol.



Die freie Base wird erhalten, indem man Methylamin auf das entsprechende Chlorhydrin einwirken läßt.

Man nimmt beispielsweise 60 g Methylamin in 25 prozentiger Alkohollösung und 15 g des Chlorhydrins.

Man erhitzt die Masse 1 Tag lang auf 125° in einer geschlossenen Röhre und beendet die Operation genau wie im Falle des Dimethylamins des Patentes 169746.

Die Base destilliert bei 136 bis 138° und bei 31 mm Druck.

Es bildet sich fast kein Tertiärderivat. Das Chlorhydrat der Base kristallisiert aus einem Acetonäthergemisch in schönen glänzenden Täfelchen aus, die bei 153° schmelzen.

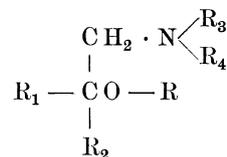
Das Benzoylderivat wird dargestellt, indem man die Base während 5 Stunden auf 150° mit der 3 Molekülen entsprechenden Menge Benzoylchlorid erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlösung in Gegenwart von Äther geschüttelt. Die ätherhaltige Lösung wird verdampft und der Rückstand in einer Schale mit absolutem Alkohol erhitzt, welcher die letzten Spuren von Benzoylchlorid entfernt. Das Benzoyläthylderivat wird mittelst Petroleumäther ausgeschieden und der Rückstand aus kochendem Petroläther auskristallisiert.

Es ergeben sich kleine, sehr harte, glänzende, gut Licht brechende prismatische Kristalle, die bei 122° schmelzen.

Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Produkte, die sowohl einen ester- wie auch einen säureamidartigen Charakter haben, besitzen für medizinische Zwecke wertvolle antipyretische und hypnotische Eigenschaften. Dieses ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die gemäß dem Hauptpatente 169787 gewonnenen esterartigen Körper nebst analgesierenden Eigenschaften antipyretische Eigenschaften aufweisen, während Säureamide im allgemeinen hypnotisch und beruhigend auf den menschlichen Körper wirken. Hieraus ergibt sich, daß die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Produkte, die, wie bereits erwähnt, sowohl ester- wie auch säureamidartig sind, die beiderseitigen Eigenschaften in sich schließen, d. h. gleichzeitig antipyretisch und hypnotisch wirken.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 169787 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Aminoalkylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung diacidylierter Verbindungen der Formel



(R = Acidyl; R₁ = Alkyl, Aryl oder Aralkyl; R₂ und R₃ desgl.; R₄ = Acidyl) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit sekundärer Aminogruppe der Behandlung mit acidylierenden Mitteln unterwirft.

No. 194051. (R. 22878.) KL. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

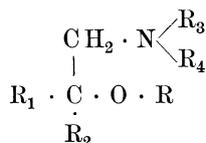
Verfahren zur Darstellung von acidylierten Aminoalkylestern.*Zusatz zum Patente 169787 vom 8. Oktober 1903. *)*

Vom 5. Oktober 1904.

Ausgelegt den 30. September 1907. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

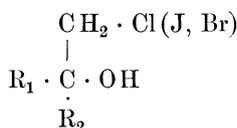
Die Darstellung anästhesierend wirkender Acylderivate von tertiären Aminoalkoholen nach Patent 169787 ist aus der Veröffentlichung in den Comptes rendus de l'académie des sciences 138, S. 766 bis 768 vom 21. März 1904 bekannt geworden.

Demgegenüber betrifft die Entfernung als weitere Ausbildung bzw. Abänderung des Verfahrens nach Patent 169787 ein Verfahren zur Darstellung von diacylierten Derivaten der Formel:



(R und R₄ = Acylyl; R₁ = Alkyl oder Aryl; R₂ = Alkyl; R₃ = Wasserstoff) aus Aminoalkoholen, die eine primäre statt einer tertiären Aminogruppe enthalten.

Durch Einwirkung von sekundären Aminen, beispielsweise des Dimethylamins auf Halogenhydrine der Struktur:



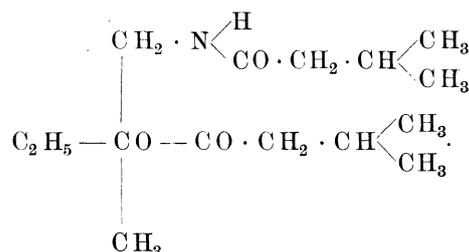
ergeben sich gemäß Patent 169746 Aminoalkohole, bei denen nur ein Wasserstoffatom, und zwar das des Hydroxyls durch einen Säurerest ersetzbar ist (Patent 169787).

Anders verhält es sich dagegen, wenn man Säurechloride oder Anhydride auf Aminoalkohole mit primärer Aminogruppe einwirken läßt, die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenhydrine gewonnen werden.

Obwohl in diesem Falle theoretisch eine Mehrzahl acidylierter Derivate entstehen kann, bilden sich in der Praxis in Gegenwart eines Überschusses von Säurechlorid nur Spuren eines Monoacylderivates, welche basische Eigenschaften besitzt und folglich mit den Mineralsäuren kristallisierte Salze ergeben kann. Es ist also das Diacylderivat, das stets vorherrscht.

Beispiel 1.

Divalerylamino dimethyläthylkarbinol.



Die Base wird erhalten, indem man das entsprechende Chlorhydrin mit Ammoniak in konzentrierter wäßriger Lösung erhitzt.

Man nimmt beispielsweise 200 g Chlorhydrin und 1 kg konzentrierte wäßrige Ammoniaklösung.

Die Masse wird im Druckkessel einen Tag lang auf 125° erhitzt. Dann wird das überschüssige Ammoniak ausgetrieben, und ferner eine Neutralisierung mittelst verdünnter Salzsäure vorgenommen, wonach im Vakuum abdestilliert wird. Der aus Ammoniumchlorid bestehende Niederschlag wird ausgeschleudert und die Flüssigkeit mit Ätznatron gesättigt. Ein Teil der Base scheidet sich dabei ab. Nun wird der übrig bleibende Teil mittelst Chloroform ausgelaugt. Alsdann wird die Base im Vakuum fraktioniert, nachdem die chloroformhaltige Lösung mittelst getrockneten Natriumcarbonates getrocknet und das Chloroform verdampft wurde.

Bei der Destillation erhält man zwei flüssige Fraktionen, die eine bei 75 bis 80° und 30 mm Druck, die andere bei 145° und 30 mm Druck.

Die erste Flüssigkeit besteht aus der primären Base im Gewicht von 80 g; die zweite ist die sekundäre Base im Gewicht von 35 g.

Die primäre Base ergibt ein hygroskopisches Chlorhydrat, welches aus einem Acetonäthergemisch in schönen Blättchen auskristallisiert, die bei 85° schmelzen.

Die sekundäre sehr viskose bzw. klebrige Base ergibt ein nicht hygroskopisches Chlorhydrat, welches aus Aceton in Blättchen auskristallisiert und bei 144° schmilzt.

*) Früheres Zusatzpatent 181175.

Das Divalerylderivat der primären Base wird in folgender Weise dargestellt.

Die Base (100 g) wird in eine Flasche mit breitem Halse zusammen mit einer geringen Menge einer 40 prozentigen Ätznatronlösung eingeführt, dann setzt man unter stetigem Rühren 150 g Valerylchlorid und 1300 g 10 prozentige Natronlauge tropfenweise zu.

Es trennt sich ein Öl ab, welches man mit Chloroform auslaugt bzw. extrahiert.

Die chloroformhaltige Lösung wird mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, um das Monoacidylderivat sowie die nicht in Reaktion getretene Base zu entfernen. Dann wäscht man die Masse mit Natronlösung, ferner mit Wasser aus, und schließlich trocknet man mittelst getrockneten Natriumsulfats. Das verdampfte Chloroform läßt das Divalerylderivat zurück, das ohne Zersetzung im Vakuum bei 190° und 32 mm Druck siedet.

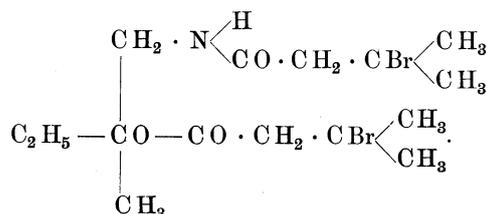
Die Ausbeute beträgt 100 g.

Das Divalerylderivat erstarrt sehr bald. Man kristallisiert es nun aus Petroleumäther, wodurch man fettig sich anfühlende Blättchen erhält, die bei ungefähr 50° schmelzen.

Die sekundäre Base ergibt ebenfalls ein Valerylderivat, das bei 200° und 23 mm Druck siedet.

Beispiel 2.

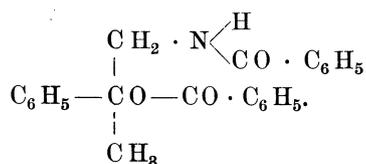
Dibromvalerylaminodimethyläthylkarbinol.



Das Bromvalerylchlorid wirkt genau wie das Valerylchlorid in Gegenwart von 10 prozentiger Natronlösung. 50 g der Base ergeben 60 g Diacidylderivat. Das Produkt scheidet sich im festen Zustand aus. Es wird mit verdünnter Säure, dann mit Natronlösung und ferner mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und dann aus Petroleumäther umkristallisiert. Man erhält feine Nadeln, die bei 74° schmelzen und in allen Lösungsmitteln löslich sind, ausgenommen in Wasser; auch in kaltem Petroleumäther sind die Nadeln wenig löslich.

Beispiel 3.

Dibenzoylaminodimethylphenylkarbinol.



Die Base wird erhalten, indem man das entsprechende Halogenhydrin mit Ammoniak in konzentrierter wäßriger Lösung erhitzt.

Man nimmt beispielsweise 150 g Chlorhydrin und 1 kg konzentrierte, auf eine Temperatur von 0° abgekühlte alkoholische Ammoniaklösung.

Die Masse wird im Druckkessel 1 Tag lang auf 125° erhitzt, wonach das überschüssige Ammoniak mit dem gesamten Alkohol abdestilliert wird. Der Rückstand wird mit Benzol behandelt, welches dem Reaktionsgemisch die neutralen Körper (Diphenylverbindungen) entzieht. Dann erfolgt eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure, bis die Masse eine deutlich saure Reaktion annimmt. Ein in schönen Blättchen kristallisierendes Produkt scheidet sich aus. Dieses wird ausgeschleudert und alsdann mit Wasser und Äther ausgewaschen. Das Produkt erhält man in einer Menge von 60 g. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert erhält man das Produkt in Gestalt von wunderschönen Blättchen, die bei 228 bis 229° schmelzen. Die filtrierten sauren Mutterlaugen dieses Chlorhydrates werden mit Ätznatron gesättigt und dann mit Äther extrahiert. Die mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Bei der Destillation gewinnt man zwei flüssige Fraktionen, eine primäre und eine sekundäre Base. Die primäre Base, die in einer Ausbeute von 35 g erhalten wird, destilliert bei 175° und 40 mm Druck; die sekundäre Base siedet unter demselben Druck bei 258°.

Das Dibenzoylderivat der primären Base wird in folgender Weise erhalten:

Man löst 25 g dieser Base in 125 g Pyridin auf; dann werden der auf eine Temperatur von 0° abgekühlten Lösung 50 g Benzoylchlorid in kleinen Mengen zugesetzt, und ferner wird das Gemisch während 3 Tagen sich selbst überlassen. Nun wird eine große Menge Wasser hinzugefügt und das Ganze mit 250 g Äther geschüttelt und mit erhitztem Benzol behandelt. Die ätherische Lösung wird dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure und darauf mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium ausgewaschen. Alsdann wird die Masse mit trockenem Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand kristallisiert schnell, besonders wenn man ihn mit etwas wasserfreiem Äther anrührt. Aus einem Gemisch von Benzol und Äther umkristallisiert schmilzt das Dibenzoylderivat bei 110°.

Das Dibenzoylaminodimethylphenylkarbinol ist ein weißer Körper, der in Gestalt von Prismen kristallisiert ist. Er ist in Wasser löslich, in Äther dagegen wenig löslich, nachdem er einmal ausgefällt wurde. Die in

Petroleumäther unlösliche Substanz ist in Alkohol sehr löslich.

Die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Produkte können in der Heilkunde bzw. für medizinische Zwecke ausgedehnte Verwendung finden. Diese Körper, die sowohl einen ester- wie auch säureamidartigen Charakter haben, weisen den Vorteil auf, daß sie weniger giftig sind als die rein esterartigen Körper nach dem D. R. P. 169787 vom 8. Oktober 1903, die, wie bereits eingangs erwähnt, in den Comptes rendus de l'académie des sciences 138, S. 766 bis 768 vom 21. März 1904 beschrieben wurden. Diese Verminderung der Giftigkeit ist dadurch zu erklären, daß die Amide ganz allgemein weniger giftig sind als die Amine, von denen sie abgeleitet sind.

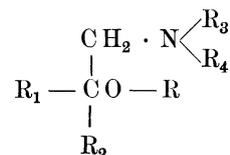
Ferner, während die Körper nach Patent 169787 der Hauptsache nach analgesierende (örtlich anästhesierende) und antipyretische (Hitze niederschlagende) Eigenschaften aufweisen, wogegen sie nur schwache sedative (beruhigende) Eigenschaften besitzen, zeigen die den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden Substanzen stark ausgeprägte sedative Eigenschaften, während die analgesierenden Eigenschaften in den Hintergrund treten. Bei den neuen Körpern gesellen sich aber noch hypnotische (schlafferregende) Eigenschaften hinzu, wie dies im allgemeinen bei Körpern säureamidartigen Charakters der Fall ist.

Kurzum, während die Produkte nach Patent 169787, die wasserlöslich sind, im wesentlichen dazu bestimmt waren, in den menschlichen Körper eingespritzt zu werden, um anästhesierende Wirkungen hervorzurufen, sind die

wasserunlöslichen Stoffe nach vorliegender Erfindung dazu bestimmt, in Oblaten, Gelatine-kapseln usw. — öfters in größeren Mengen — eingenommen zu werden, um hypnotische und sedative Wirkungen auszuüben. Dabei ist es gerade von Wert, daß die anästhesierenden Eigenschaften sehr stark vermindert sind, denn bei Substanzen, die durch den Mund eingeführt werden sollen, sind solche anästhesierenden Eigenschaften viel eher lästig als wünschenswert, während es andererseits wiederum sehr wichtig ist, daß die Giftigkeit nur einen sehr geringen Grad beträgt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 169787 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Aminoalkylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung diacydlylierter Verbindungen der Formel



(R und R₄ = Acydyl; R₁ = Alkyl oder Aryl; R₂ = Alkyl; R₃ = Wasserstoff) anstatt der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe nunmehr die entsprechenden Aminoalkohole mit primärer Aminogruppe der Behandlung mit acydylierenden Mitteln unterwirft.

No. 175080. (C. 13025.) KL. 12q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanolen.

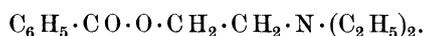
Vom 21. September 1904.

Ausgelegt den 18. Dezember 1905. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung der bisher noch nicht bekannten Benzoylalkylaminoäthanole, die sich durch anästhesierende Eigenschaften auszeichnen. Man gelangt zu den neuen Verbindungen, indem man Alkylaminoäthanole bzw. deren Salze mit Benzoylierungsmitteln, wie z. B. Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, behandelt.

Beispiel 1.

Darstellung von Benzyl-Diäthylaminoäthanol:



2,5 kg Diäthylaminoäthanol (Berichte d. D. chem. Ges. XIV, 1878) werden in 1 kg Wasser gelöst und unter Erwärmung allmählich mit 7,5 kg Benzoesäureanhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Benzoesäure durch Abfiltrieren und Ausäthern entfernt und die Base durch Soda in Freiheit gesetzt.

Die freie Base ist ein dickflüssiges Öl, das bisher noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das salzsaure Salz bildet, aus Alkoholäther umkristallisiert, lange schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, die sich sehr leicht in Wasser lösen, nämlich im

Verhältnis von 1:0,4 bei 15°. Es ist also wesentlich leichter löslich als die salzsauren Salze der bisher bekannten, durch Synthese erhaltenen Lokalanästhetica (Holocain, Eucain, Acoïn, Anästhesin, Orthoform usw.), wodurch die Verwendung konzentrierterer Lösungen ermöglicht wird. Die neue Verbindung zeichnet sich ebenso wie die übrigen Benzoylalkylaminoäthanol gegenüber den in den Comptes Rendus Bd. 138 (1904), Heft 12, S. 766 u. ff., beschriebenen Verbindungen, z. B. dem Stovain (Benzoyläthyldimethylaminodimethylkarbinolchlorhydrat) durch Ungiftigkeit aus. Es konnten Kaninchen 0,5 g Benzol-Diäthylaminoäthanolchlorhydrat pro Kilogramm Körpergewicht subkutan injiziert werden, ohne daß toxische Erscheinungen auftraten, während nach den Untersuchungen von E. Foisy (vergl. Nr. 90 der Deutschen Medizinalzeitung 1904, S. 1013) das Stovain bereits in Dosen von 0,15 bis 0,2 g pro Kilo Tier tödlich wirkt.

Beispiel 2.

Benzoyl-Dimethylaminoäthanol.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in der vorbeschriebenen Weise, indem man vom Dimethylaminoäthanol (vergl. Ladenburg, Berichte XIV, 2408 und Knorr, Berichte XXII, 114) ausgeht.

Die freie Base ist ebenfalls ein dickflüssiges Öl. Das salzsaure Salz bildet, aus Alkoholäther umkristallisiert, weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

Beispiel 3.

Benzoyl-Monomethylaminoäthanol.

3 kg Methylaminoäthanol (vergl. Knorr, Berichte XXXI, 1906) werden mit 2 kg Wasser und 12 kg Benzoesäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt von Benzoesäure befreit, dann alkalisch gemacht und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester des Destillationsrückstandes wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und in die etwa fünffache Menge Äther gegossen. Aus der zuerst ent-

stehenden Emulsion scheidet sich nach einiger Zeit das salzsaure Salz des Benzoylmethylaminoäthanol in großen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 108 bis 109° ab. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich. Die Base ist ein dickflüssiges Öl.

Beispiel 4.

Benzoyl-Diisoamylaminoäthanol.

1,02 kg Diisoamylaminoäthanol (vergl. Knorr, Annalen 316, S. 315) werden in 5 kg Äther gelöst und mit 750 g Benzoylchlorid, in 3 kg Äther gelöst, nach und nach versetzt. Nach 48 Stunden wird die ausgeschiedene freie Base abgesaugt. Das Filtrat enthält außer freier Base vorwiegend auch deren salzsaures Salz. Durch Abdestillieren des Äthers, Versetzen mit Soda und Aufnehmen der Base mit Äther wird das gesamte Produkt gewonnen. Zur Reinigung wird das oxalsaure Salz dargestellt. Oxalsaures Benzoyldiisoamylaminoäthanol ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich und kristallisiert in feinen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten zusammengruppiert sind. Schmelzpunkt 152 bis 153°. Die freie Base wird aus Essigäther-Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt 87 bis 88°.

Man kann, wenn auch weniger vorteilhaft, die salzsauren Salze der Alkylaminoäthanol benzoylieren. Zur Darstellung des Benzoyldiisoamylaminoäthanol verfährt man hiernach beispielsweise wie folgt:

2 kg salzsaures Diisoamylaminoäthanol und 1,4 kg Benzoylchlorid werden im Ölbad auf etwa 135° so lange erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, mit Soda alkalisch gemacht, mit Äther aufgenommen und zwecks Reinigung in das oxalsaure Salz übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoäthanol, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die freien Alkylaminoäthanol oder ihre Salze mit Benzoylierungsmitteln behandelt.

E. P. 15456 vom 27. Juli 1905.

No. 181287. (C. 13460.) Kl. 12q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen.

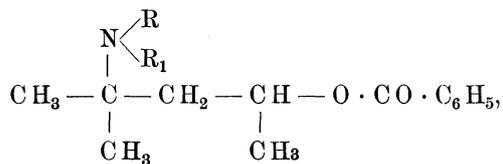
Zusatz zum Patente 175080 vom 21. September 1904.

Vom 12. März 1905.

Ausgelegt den 18. Oktober 1906. — Erteilt den 7. Januar 1907.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes 175080 werden die Benzoylalkylaminoäthanole in der Weise erhalten, daß man Alkylaminoäthanole bezw. deren Salze benzoylet. Es wurde nun gefunden, daß man in gleicher Weise zu den Benzoylalkylaminomethylpentanolen (Benzoylalkyldiacetonalkaminen), die ebenfalls anästhesierende Eigenschaften besitzen, gelangen kann, wenn man von den entsprechenden Alkylaminomethylpentanolen ausgeht.

Die Benzoylalkylaminomethylpentanole entsprechen der allgemeinen Formel



worin R ein Alkyl, R₁ einen Alkylrest oder ein Wasserstoffatom bedeutet.

Von den in der Apothekerzeitung Bd. 20, 1905, Nr. 19, S. 174 beschriebenen Verbindungen der Stovainreihe unterscheiden sich die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Verbindungen, wie aus der vorstehenden Formel ersichtlich ist, durch eine ganz andere Struktur. Während die erstgenannten Körper eine tertiäre benzoylete Alkoholgruppe enthalten, leiten sich die nachstehend beschriebenen Verbindungen von einem sekundären Alkohol ab, ein Umstand, der eine wesentlich geringere Toxizität der Endprodukte bedingt. Ein weiterer Vorzug der neuen Verbindungen besteht darin, daß ihre Chlorhydrate selbst in starker Konzentration vollständig neutral reagieren, d. h. sich durch vollkommene Reizlosigkeit auszeichnen.

Beispiel 1.

Benzoylmethylaminomethylpentanol
(Benzoylmethyldiacetonalkamin).

350 g Methylaminomethylpentanol (Methyldiacetonalkamin, vergl. M. Kohn, Monatshefte f. Chemie 25 [1904], S. 137) werden in 150 g warmem Wasser gelöst und mit 600 g Benzoesäureanhydrid 1½ bis 2 Stunden auf dem

Wasserbade erhitzt. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und saugt die abgeschiedene Benzoesäure ab. Die mit Soda alkalisch gemachte Lösung des Reaktionsproduktes wird mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung hinterbleibt als Rückstand das freie Benzoylmethylaminomethylpentanol als ein schweres Öl. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkoholäther in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162° (unkorr.). 10 Teile des salzsauren Salzes lösen sich in 13 Teilen Wasser von 15°.

Beispiel 2.

Benzoyläthylaminomethylpentanol
(Benzoyläthyldiacetonalkamin).

1,45 kg Äthylaminomethylpentanol (Äthyldiacetonalkamin, vergl. Monatshefte f. Chemie 25 [1904], S. 137) werden in 3 kg Äther gelöst, worauf man Salzsäuregas bis zur schwachsauren Reaktion einleitet. Der Äther wird dann abdestilliert und das getrocknete salzsaure Salz mit 1,6 kg Benzoylchlorid 3 bis 4 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und zur Entfernung der Benzoesäure und geringer Verunreinigungen mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt. Hierauf wird mit Tierkohle entfärbt und die Verbindung mit Alkali in Freiheit gesetzt. Das abgetrennte freie Benzoyläthylaminomethylpentanol bildet ein stark basisches Öl. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkoholäther in mikroskopisch kleinen Nadeln, die zu voluminösen Konglomeraten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 172 bis 173° (unkorr.).

Beispiel 3.

Benzoyldimethylaminomethylpentanol
(Benzoyldimethyldiacetonalkamin).

Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das Äthyldiacetonalkamin durch Dimethyldiacetonalkamin (Monatshefte f. Chemie 25 [1904] S. 137) und verfährt sonst, wie vorstehend angegeben, so erhält man das Benzoyldimethylaminomethylpentanol als ein basisches Öl. Das

salzsaure Salz sintert bei etwa 145 bis 146° (unkorr.) und schmilzt bei etwa 153 bis 154°.

Beispiel 4.

Benzoyldiäthylaminomethylpentanol (Benzoyldiäthyldiacetonalkamin).

Das Ausgangsprodukt für die Benzoylverbindung, nämlich das Diäthyldiacetonalkamin, wird zweckmäßig in der Weise dargestellt, daß man 3 bis 4 Moleküle Jodäthyl auf das Diacetonalkamin bei Gegenwart von Alkali in wäßriger oder alkoholischer Lösung einwirken läßt. Das Diäthyldiacetonalkamin ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 204 bis 206° (unkorr.) bei gewöhnlichem Druck.

860 g Diäthyldiacetonalkamin werden in 250 ccm Benzol gelöst und dazu 850 g Benzoylchloride zugesetzt. Die Mischung wird alsdann 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann abgekühlt und abgesaugt. Man erhält das salzsaure Salz, aus welchem die Base in Freiheit gesetzt wird. Das salzsaure Salz kristallisiert aus einer Mischung von Acetonäther in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122° (unkorr.).

Andere Alkylderivate werden in analoger Weise hergestellt.

Das zur Darstellung von Benzoylpropylaminomethylpentanol dienende Propyldiacetonalkamin, welches aus Diacetonalkamin und Normalpropyljodid in quantitativer Ausbeute entsteht, siedet bei 206,5 bis 207,5° und bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. Das Benzoylpropylaminomethylpentanol (Benzoylpropyldiacetonalkamin) ist ein basisches Öl; das Chlorhydrat dieser Verbindung kristallisiert aus Alkohol und Äther in langen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 164 bis 167° (unkorr.).

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 175080 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Benzoylalkylaminomethylpentanolen (Benzoylalkyldiacetonalkaminen) entweder die freien Alkylaminomethylpentanole (Alkyldiacetonalkamine) oder ihre Salze benzoyleiert.

No. 189482. (C. 13710.) KL. 12 q. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung des Benzylesters des Dimethylaminoisopropylalkohols.

Zusatz zum Patente 175080 vom 21. September 1904.)*

Vom 18. Juni 1905.

Ausgelegt den 30. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Behandelt man den Dimethylaminoisopropylalkohol nach dem Verfahren des Hauptpatentes 175080 mit Benzoylierungsmitteln, wie z. B. Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, so gelangt man zu dem Benzylester des Dimethylaminoisopropylalkohols, der lokal-anästhesierende Eigenschaften besitzt. Dabei zeichnet sich die neue Verbindung, wie durch Versuche an Kaninchen festgestellt wurde, vor den in der britischen Patentschrift 24631/1903 beschriebenen Benzoylverbindungen durch eine wesentlich geringere Toxizität aus. Die Toxizität ist nur wenig größer als diejenige der im Patent 175080 beschriebenen Benzoylalkylaminoäthanoole. Im übrigen liegt eine enge chemische Analogie mit den im britischen Patente 24631/1903 genannten Körpern nicht vor, da diese Aminoalkohole den Charakter

tertiärer Alkohole tragen, während der Dimethylaminoisopropylalkohol ein sekundärer Alkohol ist.

Beispiel 1.

1 kg Dimethylaminoisopropylalkohol (vergl. Berichte XIV [1881] S. 2407) wird in 500 g Wasser gelöst und unter Erwärmung allmählich mit 3 kg Benzoesäureanhydrid versetzt und etwa 3 Stunden erhitzt. Alsdann wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Benzoesäure durch Abfiltrieren und Ausäthern entfernt und die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt.

Die freie Base bildet ein schweres Öl, das in Wasser schwer löslich ist. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkoholäther in schönen,

*) Früheres Zusatzpatent 181287.

großen Blättchen vom Schmelzpunkt 127 bis 128°. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Beispiel 2.

800 g Dimethylaminoisopropylalkohol werden in 3 kg Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 1,2 kg Benzoylchlorid versetzt, das zur Hälfte mit Äther verdünnt ist. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salzsaure Salz des Benzoyldimethylaminoisopropylalkohols aus. Zwecks Reinigung wird es aus Alkoholäther umkristallisiert.

Beispiel 3.

400 g Dimethylaminoisopropylalkohol werden in Äther und Benzol gelöst, worauf Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet wird. Nach

dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum wird das salzsaure Salz des Dimethylaminoisopropylalkohols mit 6 kg Benzoylchlorid versetzt und im Ölbad auf etwa 120 bis 130° 3 Stunden lang erhitzt, wobei reichlich Salzsäuredämpfe entweichen. Das entstandene Chlorhydrat der neuen Verbindung wird aus Alkoholäther umkristallisiert.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 175080 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung des Benzoylestere des Dimethylaminoisopropylalkohols an Stelle der Alkylaminoäthanol oder ihrer Salze hier den Dimethylaminoisopropylalkohol oder dessen Salze mit benzozylierenden Mitteln behandelt.

No. 187209. (F. 21280.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen.

Vom 10. Februar 1906.

Ausgelegt den 18. März 1907. — Erteilt den 3. Juni 1907.

Es wurde gefunden, daß man die Benzoesäureester der Alkylaminoalkohole, die durch ihr Anästhesievermögen therapeutisch wertvoll sind, darstellen kann, indem man Benzoesäureester mit einem Alkamin erhitzt. Es können sowohl Alkyl- wie Arylester Verwendung finden.

Beispiel 1.

3 Teile Benzoesäuremethylester und 7 Teile Diäthylaminoäthanol werden 10 bis 20 Stunden im Ölbad bis zum Kochen erhitzt; hierauf destilliert man im Vakuum das überschüssige Diäthylaminoäthanol und etwa unveränderten Benzoesäuremethylester ab. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und dieser Lösung der entstandene Alkaminester mittelst verdünnter Salzsäure entzogen. Nach dem Übersättigen mit Alkali nimmt man den Diäthylaminoäthanol ester mit dem Äther auf, trocknet und destilliert die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Base im Vakuum, um den Benzoesäurediäthylaminoäthanol ester rein zu erhalten. Er bildet ein farbloses Öl, das bei 132° und 5 mm Druck destilliert. Das Chlorhydrat, dargestellt durch Neutralisieren des Benzoyldiäthylaminoäthanol mit alkoholischer Salzsäure und Verdampfen

Friedlaender. VIII.

des Alkohols bleibt als Kristallmasse zurück. Durch Umkristallisieren aus Ätheralkohol erhält man es in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Beispiel 2.

1 Teil Benzoesäurephenylester und 2 Teile Dimethylaminoäthanol werden 10 bis 12 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Hierauf destilliert man im Vakuum unverändertes Dimethylaminoäthanol und das abgespaltene Phenol ab. Der Rückstand wird in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der erhaltenen salzsauren Lösung scheidet man das Benzoyldimethylaminoäthanol mittelst Kaliumkarbonat ab und nimmt es mit Äther auf. Nachdem man noch durch Waschen mit verdünnter Natronlauge geringe Mengen Phenol entfernt hat, trocknet man die ätherische Lösung mit Pottasche und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers das Benzoyldimethylaminoäthanol als nicht kristallisierendes Öl. Durch Destillation im Vakuum kann es gereinigt werden. Sein Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus Aceton kristallisiert es in schönen, glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen.

Beispiel 3.

100 Teile Benzoesäureäthylester und 200 Teile Diamylaminoäthanol werden etwa 12 Stunden am Rückflußkühler auf 190° erhitzt. Hierauf destilliert man etwa 15 Teile des Gemenges im Vakuum ab, um den abgespaltenen Äthylalkohol zu entfernen. Der Rückstand wird wieder 12 Stunden auf 190° erhitzt. Als dann wird im Vakuum der abgespaltene Äthylalkohol sowie unveränderter Benzoesäureäthylester und Diamylaminoäthanol möglichst abdestilliert. Den Destillationsrückstand löst man in Äther und schüttelt den entstandenen Benzoesäurediamylaminoäthanoleser mit verdünnter Salzsäure aus. Die erhaltene salzsaure Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und der abgeschiedene Alkaminester mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man den Ester als dickes, nicht kristallisierendes Öl. Zur Reinigung kann man das Benzoyldiamylaminoäthanol in das schwer lösliche, saure Oxalat überführen. Letzteres kristallisiert aus stark verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen, die bei 158° schmelzen.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus Essigäther-Ligroin in feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 107 bis 108°; in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther ist das Salz leicht löslich.

Beispiel 4.

100 Teile Diäthylaminopropanol
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

und 50 Teile Benzoesäuremethylester werden 12 Stunden auf 170° erhitzt. Als dann destilliert man im Vakuum unverändertes Diäthylaminopropanol und Methylbenzoat ab und erhitzt das Destillat wieder 12 Stunden auf 170°. Nach nochmaligem Abdestillieren im Vakuum nimmt man den Destillationsrückstand in Äther auf und entzieht der ätherischen Lösung den Alkaminester durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Soda übersättigt und die ölig abgeschiedene Base in Äther gelöst. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mit Kaliumkarbonat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Benzoyldiäthylaminopropanol als nicht kristallisierendes Öl.

Sein Chlorhydrat bildet zerfließliche Kristalle, die in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther sehr leicht löslich sind. Das Oxalat ist ebenfalls ein sehr leicht lösliches Salz. Das Pikrat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Spießeln und schmilzt bei 146°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen, darin bestehend, daß man nicht basische Ester der Benzoesäure mit Alkylaminoalkoholen erhitzt.

No. 190688. (F. 21281.) KL. 12 q. FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
 IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Benzoesäurealkaminestern.

Vom 10. Februar 1906.

Ausgelegt den 1. Juli 1907. — Erteilt den 16. September 1907.

Es wurde gefunden, daß man die Benzoesäurealkaminester (die Benzoesäureester von Alkylaminoalkoholen), die durch ihr Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvoll sind, darstellen kann, indem man auf Benzoesäureester von halogensubstituierten Alkoholen sekundäre aliphatische Amine einwirken läßt.

Man verfährt z. B. folgendermaßen:

Beispiel 1.

185 Teile Benzoesäurechloräthylester und 146 Teile Diäthylamin werden 12 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther versetzt und das abgeschiedene Diäthylaminochlorhydrat abfiltriert. Durch Aus-

schütteln mit verdünnter Salzsäure entzieht man der ätherischen Lösung den Diäthylaminoäthanoleser, wobei etwa unveränderter Chloräthylester in Äther gelöst bleibt. Aus der salzsauren Lösung scheidet man den Diäthylaminoäthanoleser mittelst Kaliumkarbonat ab und nimmt ihn mit Äther auf. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Benzoyldiäthylaminoäthanol als Öl, das bei 132° unter 5 mm Druck siedet. Das Chlorhydrat, dargestellt durch Neutralisieren der Base mit alkoholischer Salzsäure, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle. Aus Alkoholäther kristallisiert bildet es Nadeln, die bei 124° schmelzen.

Beispiel 2.

Verwendet man an Stelle des Diäthylamins die äquivalente Menge Dimethylamin und läßt dieses in Benzollösung auf den Benzoesäurechloräthylester einwirken, so entsteht das Benzoyldimethylaminoäthanol, ein nichtkristallisierendes Öl. Das Chlorhydrat dieser Base kristallisiert aus Aceton in glänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen und in Wasser wie Alkohol leicht löslich sind.

Beispiel 3.

Man erhitzt 185 Teile Benzoylchloräthanol mit 314 Teilen Diisoamylamin und gewinnt das Benzoyldiisoamylaminoäthanol als dickes, nichtkristallisierendes Öl. Diese Base bildet ein schwer lösliches saures Oxalat, das aus Alkohol in feinen, bei 158° schmelzenden Nadelchen kristallisiert; das Chlorhydrat der Base ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich und kristallisiert aus Essigäther-Ligroin in feinen Nadelchen, die bei 107 bis 108° schmelzen.

Beispiel 4.

Man erhitzt 4 Teile Benzoesäurechlorpropanolester (Ber. XVII [1884], S. 3015) und 3 Teile Diäthylamin 13 Stunden auf 120° und verarbeitet die Reaktionsmasse wie in Beispiel 1. Das entstehende Benzoyldiäthylaminopropanol ist ein nichtkristallisierendes Öl. Das Chlorhydrat desselben ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, das Pikrat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Aus anderen Benzoesäurehalogenalkylestern werden in gleicher Weise die entsprechenden Alkaminester durch Umsetzung mit sekundären aliphatischen Aminen gewonnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoesäurealkaminestern, darin bestehend, daß man Halogenalkylester der Benzoesäure mit sekundären aliphatischen Aminen erhitzt.

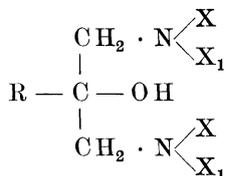
No. 173631. (F. 19745.) Kl. 12 q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern.

Vom 27. Januar 1905.

Ausgelegt den 15. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Es wurde gefunden, daß physiologisch und technisch wertvolle neue Verbindungen entstehen, wenn man die gemäß Patent 173610 erhältlichen Alkoholbasen vom Typus



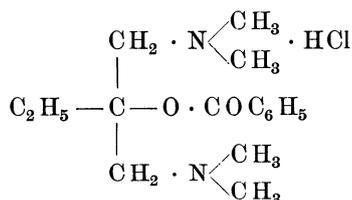
(worin R Alkyl oder Aryl, X oder X₁ entweder ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können) in der Hydroxylgruppe verestert. So liefert beispielsweise das neue β-Äthyltetramethyldiaminoglyzerin einen Benzoesäureester, der in Form seiner Salze wertvolle anästhesierende Eigenschaften besitzt. Von den in der britischen Patentschrift 24631/1903 beschriebenen Estern sind die neuen Produkte wesentlich verschieden. Es war bisher nicht bekannt und aus der Literatur nicht zu entnehmen, daß die neuen, der Glycerinreihe an-

gehörigen Basen darstellbar und existenzfähig sein würden. Durch die wesentliche Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung der neuen Produkte von denjenigen des genannten britischen Patenten erklären sich auch die großen Unterschiede im Verhalten dieser beiden Körperklassen. Die neuen Produkte sind im Gegensatz zu den bekannten imstande, vollkommen neutrale Salze zu liefern, während die Salze der ersteren sauer reagieren. Die Darstellung von neutralen Salzen ist aber ein erheblicher Fortschritt für die therapeutische Verwendbarkeit dieser Körper, da sie, wie sich herausgestellt hat, eine erhöhte Resorbierbarkeit besitzen. Man kann durch Alkalizusatz zu den neutralen Salzlösungen der neuen Produkte sogar alkalische Lösungen herstellen, was einen großen Vorteil bietet, weil bekanntlich alle Körpersäfte alkalisch sind und aus sauren Salzen die Base ausfallen. Außerdem besitzen die gemäß dem vorliegenden Verfahren darstellbaren Körper noch den wesentlichen Vorteil, daß sie erheblich weniger reizend wirken, und daß z. B. oben genannter Benzoylester eine

stärker anästhesierende Kraft besitzt als Cocain. Sehr wichtig bei der Beurteilung der neuen Produkte für ihre therapeutische Verwendbarkeit ist noch der Umstand, daß z. B. die unten beschriebenen Benzoyl ester neben ihrer starken anästhesierenden Wirkung keine Mydriase verursachen.

Beispiel 1.

147 Teile β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin werden nach und nach in kleinen Mengen mit 200 Teilen Natronlauge von 20 pCt NaOH und 140,5 Teilen Benzoylchlorid versetzt. Nach jedem Zusatze wird sorgfältig durchgeschüttelt und erst dann eine neue Menge Benzoylchlorid hinzugefügt, wenn dessen stechender Geruch in der Mischung verschwunden ist. Durch Zugabe von Eisstücken wird ein zu starkes Steigen der Temperatur der Reaktionsmasse vermieden. Dann wird die benzoilierte Base mit Äther extrahiert, getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers isoliert. Fügt man nun zu der Benzoylbase die auf 1 Molekul HCl berechnete Menge alkoholischer oder wäßriger Salzsäure hinzu und verdampft das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine weiße Salzmasse, welche zu weiterer Reinigung mit Vorteil aus Aceton umkristallisiert wird. Man erhält dann die neue Verbindung der Formel:



in weißen Kristallen, welche, bei 100° getrocknet, bei 169° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, desgleichen in Aceton und Alkohol, zumal beim Erwärmen, sehr schwer aber in Äther.

Beispiel 2.

Man löst 111 Teile β -Phenyltetramethyldiaminoglyzerin und 39,5 Teile Pyridin in 250 Teilen trockenen Benzols und läßt unter Rühren und Kühlen langsam eine Lösung von 92,5 Teilen Benzoylbromid in 150 Teilen trockenen Benzols hinzulaufen. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und verdünnter Salzsäure im geringen Überschuß zersetzt, gut durchgeschüttelt und im Scheidetrichter getrennt. Die Benzollösung, welche nur geringe Mengen neutraler Substanz (Benzoesäureanhydrid) enthält, wird entfernt. Die saure wäßrige Lösung wird aufs neue mit Benzol überschichtet, hierauf wird durch Zusatz von Eis und Natronlauge

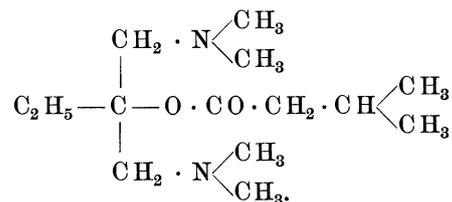
das Basengemisch abgeschieden, welches beim Durchschütteln in das Benzol übergeht. Nach Entfernung der wäßrigen Lauge wird die Benzollösung getrocknet und im Vakuum im siedenden Wasserbade erhitzt. Benzol und Pyridin destillieren über, zurück bleibt als dickes Öl das neue Benzoat. Dieses wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise in das neutrale salzsaure Salz übergeführt.

Das Monochlorhydrat des β -Phenyltetramethyldiaminoglyzerinbenzoats ist ein weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 187°. Es löst sich überaus leicht in Wasser, desgleichen in Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

Bei der physiologischen Prüfung des Salzes wurde gefunden, daß es ein ebenso starkes Anästhetikum ist wie das im Beispiel 1 beschriebene Produkt.

Beispiel 3.

Es werden 174 Teile β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin allmählich und in kleinen Mengen mit 280 Teilen 20 prozentiger Kalilauge und 120,5 Teilen Isovaleriansäurechlorid versetzt. Hierbei wird sorgfältig durchgeschüttelt und durch Eiszugabe gekühlt. Ist der stechende Geruch des Säurechlorids völlig verschwunden, so wird die neue Esterbase mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und durch Destillation auf dem Wasserbade vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wird unter stark vermindertem Drucke destilliert. Als farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem und basischem Geruche siedet die neue Verbindung konstant bei 137° und 16 mm Druck. Sie besitzt folgende Formel:



Ihr einfach salzsaures Salz konnte bisher noch nicht kristallinisch erhalten werden. Fügt man aber zu seiner neutralen wäßrigen Lösung eine nicht zu verdünnte Jodkaliumlösung in Wasser und kühlt ab, so fällt alsbald ein schön kristallisierendes, einfach jodwasserstoffsäures Salz aus, das in heißem Wasser leicht, in kaltem erheblich schwerer löslich ist.

Die neue Verbindung zeigte bei der physiologischen Prüfung deutlich die bekannte Wirkungsweise der Isovaleriansäurederivate, hat aber vor diesen den wichtigen Vorzug, daß sie zufolge ihrer überaus leichten Wasserlöslichkeit und

ihrer neutralen Reaktion auch subkutan und intravenös angewendet werden kann.

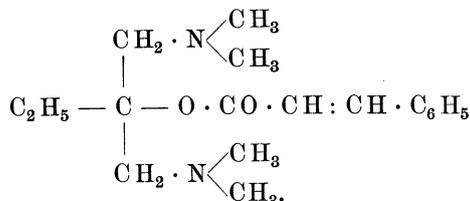
Beispiel 4.

Ersetzt man im Beispiel 3 das Isovaleriansäurechlorid durch 108,5 Teile Chlorameisensäureäthylester und arbeitet sonst genau so, wie es in dem genannten Beispiele beschrieben ist, so erhält man bei der Vakuumdestillation als farbloses Öl das neue Äthylkarbonat des β -Äthyltetramethyldiaminoglycerins. Dieses siedet sehr konstant bei 129° und 17 mm Druck.

Das einfach salzsaure Salz der neuen Esterbase ist ein weißes Kristallmehl, das sich im Wasser überaus leicht und mit neutraler Reaktion löst. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Beispiel 5.

Ersatz des Benzoylchlorids im Beispiel 1 durch 166,5 Teile Zimmtsäurechlorid führt bei sonst völlig gleichem Aufarbeiten zum neuen Zimmtsäureester des β -Äthyltetramethyldiaminoglycerins, einem dicken, farblosen Öle von folgender Formel:



Das einfach salzsaure Salz des Esters hat nach dem Umkristallisieren aus Wasser, in dem es äußerst leicht löslich ist, und nach dem Trocknen bei 100° den glatten Schmelzpunkt 177°. Es

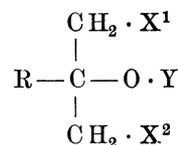
ist ein weißes kristallinisches Pulver, dessen wäßrige Lösungen neutral reagieren.

Der Zimmtsäureester und seine Salze haben gleichfalls stark anästhesierende Eigenschaften. Das salzsaure Salz z. B. ruft eine Anästhesie hervor, welche mindestens doppelt solange anhält, wie eine durch die gleiche Menge Cocain hervorgerufene Anästhesie.

Die Gewinnung anderer Ester der oben charakterisierten neuen Gruppen kann in ganz analoger Weise erfolgen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern der allgemeinen Formel:



(worin R Alkyl oder Aryl, X¹ und X² einen beliebigen Aminrest und Y einen Säurerest bedeutet) bzw. ihrer Salze, darin bestehend, daß man die entsprechenden, gemäß Patent 173610 erhältlichen Aminoalkohole mit acidylierenden Mitteln behandelt.

A. P. 808748 vom 24. Juni 1905. 808747 vom 17. Juli 1905. 822370 vom 9. Dezember 1905, Fr. Hofmann (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) Hydrochlorid und Nitrat von β -Äthyltetramethyldiaminobenzoylglycerin (Beispiel 1). Fr. P. 355367 vom 19. Juni 1905. E. P. 12843 vom 21. Juni 1905. Die Verbindung, Beispiel 1, kommt als Alypin in den Handel. Über die Darstellung des Äthyltetramethyldiaminoglycerins vergl. D. R. P. 173610 S. 1044.

No. 169819. (E. 9925.) Kl. 12q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.

Vom 8. Oktober 1903.

Ausgelegt den 4. Dezember 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Alkaminen (Aminoalkoholen), welche eine tertiäre Alkoholgruppe und eine tertiäre Aminogruppe enthalten.

Die zur Erzeugung von Alkaminen für gewöhnlich üblichen Verfahren sind folgende:

1. Einwirkung der Amine auf die Halogenhydrine (Würtz, Liebigs Ann. 121, 228).

2. Einwirkung der Amine auf Äthylenoxyde (Würtz, Suppl. Ann. 6, 202).

3. Reduktion der Aminoacetone (Heintz, Liebigs Ann. 182, 29; Cloez Ann. [6] 9, 159).

4. Addition von Wasser unter Lösung der doppelten Bindung einer Base, die eine Äthylengruppe enthält (Willstätter, Liebigs Ann. 326, S. 23; Einhorn, Berichte 23, S. 2889).

In Wirklichkeit ist für die Alkamine der eingangs erwähnten Art das erste Verfahren allein verwendbar, es handelte sich nur noch

darum, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches gestattet, die entsprechenden Halogenhydrine auf leichte Weise zu erzeugen.

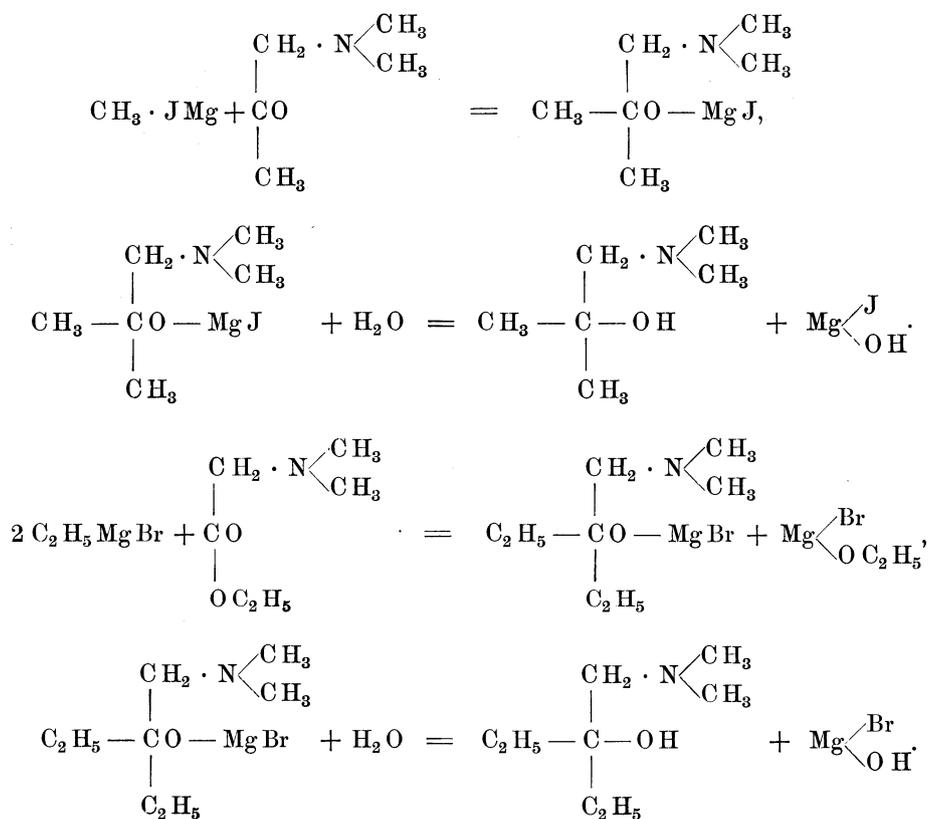
Die Untersuchungen Grignards (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 132, S. 528, 836; 133 usw.) haben Tiffeneau in den Stand gesetzt, die Synthese dieser Halogenhydrine mit Leichtigkeit durchzuführen.

Sein Verfahren besteht darin, daß man die magnesiumorganischen Verbindungen auf Halogenacetone einwirken läßt (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 134, S. 774). Die Ausbeute ist jedoch für gewöhnlich zu gering und zu unregelmäßig. Außerdem können ver-

wickelte sekundäre Reaktionen eintreten, die der Wirksamkeit des Halogens in dem Molekül zuzuschreiben sind. Schließlich verändert sich das einmal gebildete Halogenhydrin sehr leicht.

Das vorliegende Verfahren gründet sich nun auf eine ganz neue Anwendung der Grignardschen Reaktion und besteht darin, die magnesiumorganischen Verbindungen auf Aminoacetone oder auf die Ester einer Aminosäure, mit tertiärer Aminogruppe, zur Einwirkung zu bringen.

Die Reaktion verläuft hierbei etwa im Sinne der folgenden Gleichungen:



Die Vorteile, welche die vorliegende Methode den bekannten Verfahren gegenüber aufweist, sind folgende:

1. Die Darstellung der Halogenhydrine fällt weg und es treten die mit dieser Darstellung verbundenen Nebenreaktionen nicht ein. Die Ausbeute ist infolgedessen fast theoretisch und das Einwirkungsprodukt destilliert bis zum letzten Tropfen, ohne die geringste Zersetzung zu erfahren.

2. Es können danach nicht nur die Alkamine, die von den Halogenhydrinen von Tiffeneau abstammen, gewonnen werden,

sondern auch alle Alkamine, die von einem beliebigen Aminoacetone oder Aminosäureester abgeleitet sind, so z. B. die Alkamine, welche von dem Tropinon oder dem Triacetamin abstammen.

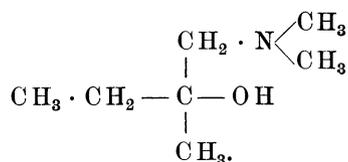
3. Durch das vorliegende Verfahren wird das Erhitzen im Druckkessel vermieden, da aus dem Halogenacetone (Störmer, Berichte 28, S. 223) und den Halogensäureestern (Willstätter, Berichte 35, S. 594) die entsprechenden Aminoderivate in der Kälte entstehen und ihrerseits ebenfalls in der Kälte mit den magnesiumorganischen Verbindungen in Reaktion treten.

Die Einwirkung der Amine auf Halogenhydrine dagegen ist für gewöhnlich nur eine vollständige, wenn man unter Druck erhitzt.

In technischer Hinsicht bieten die Alkamine mit tertiärer Alkohol- und Aminogruppe, die anscheinend in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben worden sind, ein gewisses Interesse. Ihre benzoylierten Abkömmlinge, sowie Salze dieser benzoylierten Abkömmlinge besitzen stark ausgeprägte, örtlich anästhesierende Eigenschaften sowohl wie eine sehr geringe Toxizität, die geringer ist als die der Eucaine und Cocaine. Diese Salze sind überdies in Wasser äußerst leicht löslich, mit Ausnahme derjenigen der aromatischen Reihe, die weniger leicht löslich sind. Ferner sind die Lösungen unter Einwirkung der Wärme vollkommen sterilisierbar, da sie selbst durch eine fortgesetzte Erhitzung auf 110° keine Veränderungen erfahren.

Beispiel 1.

Dimethylaminodimethyläthylkarbinol.



24 g Magnesium werden in 180 g Äthylbromid sowie 300 g wasserfreiem Äther nach den Angaben von Grignard aufgelöst (a. a. O.).

Sobald die Bestandteile aufgelöst sind, gibt man zu der abgekühlten Flüssigkeit langsam 100 g Dimethylaminoacetone, welches bei 132° siedet (Störmer, a. a. O.). Die Reaktion ist eine sehr lebhaft; ein weißes Pulver schlägt nieder und der Äther wird zum Kochen gebracht. Die Flüssigkeit bleibt wenig gefärbt, und die Zugabe des Dimethylaminoacetons wird etwa 3 Stunden lang fortgesetzt. Nachdem die ganze Masse desselben eingeführt ist, wird das Gemisch während eines halben Tages sich selbst überlassen. Dann versetzt man es mit zerstampftem Eis und Salpetersäure, welche letztere gerade in genügender Menge zugesetzt wird, um das Mittel leicht sauer zu machen. Nun wird die aus Säure bestehende Schicht dekantiert und das Ganze bei Luftverdünnung, soweit wie zugänglich, verdampft. Es genügt dann, die übrig bleibende Masse bei niedriger Temperatur mit einer konzentrierten Natronlösung zu behandeln, um die reine Base in einer Ätherlösung aufnehmen zu können, wonach man das Ganze bei Luftverdünnung abdestilliert, nach-

dem man das Lösungsmittel getrocknet und verdampft hat.

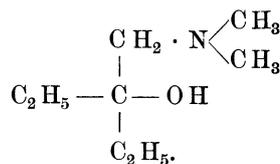
Das Produkt siedet bei 57° unter 23 mm Quecksilberdruck.

Es besteht aus einer beweglichen, fast farblosen Flüssigkeit von schwachem Geruch, die in Wasser und den anderen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Die entsprechenden Salze sind schwer kristallisierbar, mit Ausnahme des Oxalats. Das Platinchloridsalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Goldsalz dagegen ist sehr schwer löslich, verflüssigt sich aber, wenn man es von neuem kristallisieren läßt.

Das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings dagegen kristallisiert vollkommen aus absolutem Alkohol aus. Diese Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 175°. Dieser Körper sowie auch seine sämtlichen Homologen besitzen eine lebhaft analgesierende Wirkung, wenn man eine kleine Menge desselben auf die Zunge bringt.

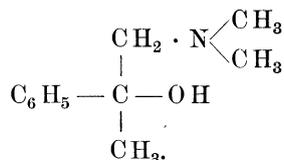
Beispiel 2.

Dimethylaminomethyldiäthylkarbinol.



Die Darstellung ist genau dieselbe wie im vorigen Beispiel, nur daß man auf Äthylmagnesiumbromid nicht Dimethylaminoacetone, sondern Äthyl- oder Methyldimethylaminoacetone einwirken läßt, welches nach dem Verfahren von Willstätter erhalten worden ist (Berichte 35, S. 594). Die Ausbeute ist viel weniger befriedigend und es entstehen wahrscheinlich Alkamine, die eine Oxydestergruppe enthalten. Auf jeden Fall besteht das Reaktionsgemisch in der Hauptsache, etwa 60 pCt, aus dem darzustellenden Aminoalkohol, der bei 76 bis 79° unter 23 mm Druck siedet. Er stellt eine fast gänzlich farblose Flüssigkeit dar, welche in Wasser weniger löslich als der vorher beschriebene Körper ist. Das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings ist in kaltem, absolutem Alkohol wenig löslich und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in wunderschön glänzenden Täfelchen, die bei 189° schmelzen. Wie alle seine Homologen ist dieses in Aceton wenig löslich.

Beispiel 3.
Dimethylaminodimethylphenyl-
karbinol.



Dieser Körper wird erhalten, indem man entweder Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoacetoneinwirken läßt — welches Verfahren das praktischere ist —, oder man kann zu diesem Zwecke auch Methylmagnesiumjodid auf Dimethylaminoacetophenon zur Einwirkung bringen.

70 g Magnesium in Streifen oder Pulverform werden in 400 g Jodmethyl und 2000 g wasserfreiem Äther aufgelöst. Sobald alles in Lösung gegangen ist; kühlt man ab und gibt zur Flüssigkeit tropfenweise 300 g Dimethylaminoacetophenon, welches vorerst in 500 g wasserfreiem Äther aufgelöst wurde. Die Reaktion ist eine lebhaftere und wird dieselbe genau wie oben angegeben wurde weitergeführt.

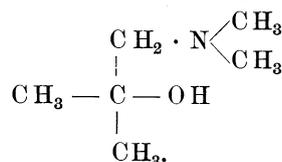
Man überläßt das Ganze während 24 Stunden sich selbst und zersetzt dann die Masse durch Eis und Salzsäure. Die Base wird dann von der säurehaltigen Lösung durch Natron befreit und schließlich einer fraktionierten Destillation unterworfen, nachdem man sie mittelst Äther ausgezogen hat. Der Körper siedet bei 130 bis 135° unter 24 mm Druck. Er ist flüssig, sehr wenig löslich in Wasser, und zwar weniger löslich in warmem als in kaltem Wasser. Der Körper reduziert mit der Zeit in der Kälte Kaliumpermanganat in saurer Lösung, und vollzieht sich diese Reduktion sehr schnell unter Anwendung von Wärme.

Das Chlorhydrat kristallisiert in sehr feinen Nadeln aus Aceton aus, in welchem es in der Kälte sehr wenig löslich ist, und schmilzt bei 158 bis 160°.

Das Goldsalz schmilzt im Rohzustand bei 110°.

Der benzoyleerte Abkömmling ist dickflüssig und farblos. Sein Chlorhydrat ist in absolutem, selbst warmem Alkohol sehr wenig löslich und löst sich in kaltem Wasser ziemlich schlecht auf. Er kristallisiert aus absolutem Alkohol in wunderschönen Prismen, die bei 205 bis 206° schmelzen.

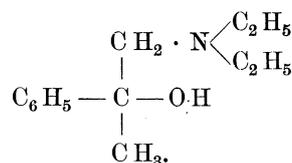
Beispiel 4.
Dimethylaminotrimethylkarbinol.



Der Körper wird erhalten, indem man Dimethylaminoacetone auf Methylmagnesiumjodid einwirken läßt.

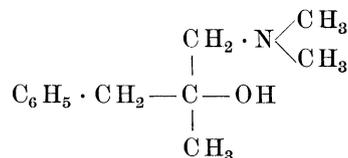
Die Base siedet bei 160° unter 48 mm Druck. Ihre Eigenschaften kommen den der vorhin beschriebenen Base gleich. Das Chlorhydrat ihrer benzoyleerten Abkömmlinge kristallisiert aus der Lösung in siedendem, absolutem Alkohol in großen Würfeln aus, die an der Luft auswittern und bei 202° schmelzen.

Beispiel 5.
Diäthylaminodimethylphenyl-
karbinol.



Der Körper wird erhalten, indem man an Stelle des Dimethylaminoacetons das Diäthylaminoacetone verwendet. Die Verbindung ist dickflüssig und siedet bei 147 bis 149° unter 24 mm Druck. Die Salze sind schwer kristallisierbar. Ferner ist das Chlorhydrat des benzoyleerten Derivates sirupös.

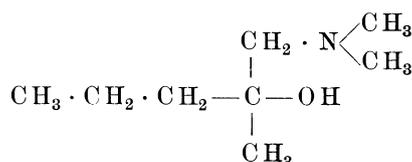
Beispiel 6.
Dimethylaminodimethylbenzyl-
karbinol



wird erhalten, indem man Benzylmagnesiumchlorid auf Dimethylaminoacetoneinwirken läßt. Das Produkt stellt eine dicke Flüssigkeit dar, die bei 144° unter 24 mm Druck siedet.

Das Chlorhydrat seines benzoyleerten Derivates kristallisiert aus absolutem Alkohol oder aus Methylalkohol in wunderschönen durchsichtigen Prismen von mehreren Millimetern Länge, die bei 195° schmelzen.

Beispiel 7.
Dimethylaminodimethylpropyl-
karbinol

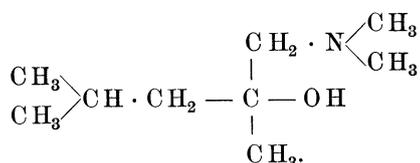


wird erhalten, indem man Propylmagnesiumbromid und Dimethylaminoacetone aufeinander einwirken läßt. Die Base ist in Wasser leicht löslich und siedet bei 78° unter 35 mm Druck. Die Salze kristallisieren nicht.

Das Chlorhydrat des benzoilierten Abkömmlings schmilzt bei 140° und kristallisiert in sehr feinen Nadeln aus einem Alkoholäthergemisch. Es ist in absolutem Alkohol leicht löslich und außerdem hygroskopisch.

Beispiel 8.

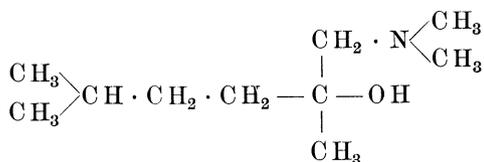
Dimethylaminodimethylisobutylkarbinol.



Die Base siedet bei 83° unter 34 mm Druck. Das Chlorhydrat des benzoilierten Abkömmlings schmilzt bei 134° und kristallisiert aus einem Alkoholäthergemisch in langen hygroskopischen Nadeln.

Beispiel 9.

Dimethylaminodimethylisoamylkarbinol



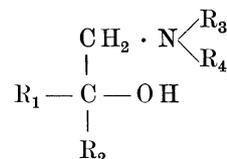
wird erhalten, indem man Isoamylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoacetone einwirken läßt.

Die Base besitzt einen starken Geruch, färbt sich sehr bald an der Luft und ist in Wasser sehr wenig löslich. Das Produkt siedet bei 98 bis 99° unter 24 mm Druck.

Das Chlorhydrat des Benzoylderivates kristallisiert aus einem Alkoholäthergemisch in langen seidenähnlichen, nicht hygroskopischen Nadeln, die in Aceton fast unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich sind und bei 138° schmelzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:



(R₁ = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl,
R₂ desgl.,
R₃ und R₄ = Alkyl),

dadurch gekennzeichnet, daß man magnesiumorganische Verbindungen der Formel R·Mg·X (R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl, X = Halogen) auf Aminoacetone oder Ester von Aminosäuren, mit tertiärer Aminogruppe, einwirken läßt.

A. P. 829262 vom 21. März 1904. E. Fourneau. Fr. P. 339131 vom 29. Oktober 1903. Poulenc Frères und E. Fourneau.

No. 169746. (E. 9526.) Kl. 12q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.

Vom 8. Oktober 1903.

Ausgelegt den 4. Dezember 1905. — Erteilt den 26. Februar 1906.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Darstellung von Alkaminen (Aminoalkoholen), die eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten.

Abgesehen von einigen natürlichen Alkaloiden, die zu der Klasse der Alkamine (Aminoalkohole) gehören, sind verhältnismäßig wenig Vertreter dieser Körperklasse in der

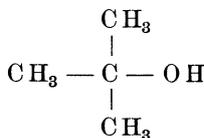
aromatischen Reihe und in den oberen Gliedern der Fettreihe bekannt.

Im Verlaufe seiner Arbeiten über die Konstitution des Morphins wurde Knorr dazu veranlaßt, den Aminoäthylalkohol (Äthanolamin) und den Aminopropylalkohol (Propanolamin) zu studieren. Da er jedoch seine Untersuchungen in einer bestimmten Richtung verfolgte, versuchte er nicht, eine Reihe von

Körpern zu erhalten, die für ihn von keiner Bedeutung sein konnten. Überdies fehlte ihm eine allgemeine Methode, welche ihm ermöglicht hätte, genau definierte Chlorhydrine und infolgedessen die entsprechenden Alkamine leicht zu erzeugen. Außerdem hatte bisher niemand die große Wichtigkeit gewisser Alkamine in technischer Hinsicht vorausgesehen.

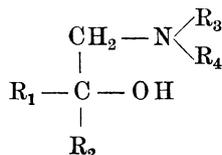
Es wurde nun gefunden, daß es genügt, die eingangs erwähnten Alkamine, d. h. solche, die eine tertiäre Alkoholgruppe sowie eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten, zu benzoylieren, um analgesierende (örtlich anästhesierende) Mittel zu erhalten, die ebenso stark, jedoch weniger toxisch (giftig) wirken als Cocain, ferner in der Form von Chlorwasserstoffverbindungen (Chlorhydraten) leicht löslich und ebenfalls leicht sterilisierbar sind.

Versuchte man, örtlich anästhesierende Wirkungen auszuüben, so hat man sich stets an das Cocain angelehnt. Auf diese Weise wurden beispielsweise die Eucaine gefunden, die, abgesehen von Tropicocain, bisher allein imstande waren, einen Vergleich mit dem Cocain auszuhalten. Der wesentliche Unterschied, der zwischen den Eucainen, insbesondere dem Eucain β und den aus den hier darzustellenden Alkaminen erhältlichen Verbindungen vorhanden ist, bedarf kaum einer näheren Erörterung. Die Eucaine und das Tropicocain sind Abkömmlinge des Pyridins, und es ist wohl bekannt, welchen großen Einfluß der Pyridinkern auf den Giftigkeitsgrad dieser Körper ausübt. Ferner sind diese Körper Abkömmlinge von sekundären Alkoholen. Es konnte jedoch nicht vorausgesehen werden, daß so einfache Körper, wie z. B. Methyl- oder Dimethylaminobenzoylmethylpropanol (Dimethylaminodimethylbenzoylkarbinol), die von dem tertiären Butylalkohol



abstammen, Eigenschaften besitzen würden, die man bisher einer Anzahl komplizierterer Vertreter der organischen Chemie zugeschrieben hatte, und denen man in diesem hohen Grade nur bei den Derivaten des Pyridins begegnet war.

Die Alkamine der Struktur



($\text{R}_1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl oder Aralkyl ; R_2 desgl.; $\text{R}_3 = \text{Alkyl}$; $\text{R}_4 = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff) besitzen somit als wertvolle Stoffe technische Bedeutung. Ferner sind diese Körper nicht nur alle neu, sondern sie gehören einem neuen Typus an und bilden eine scharf gekennzeichnete Klasse für sich in der organischen Chemie.

Zu ihrer Darstellung läßt man Dimethylamin oder ein anderes beliebiges sekundäres oder primäres Amin auf die entsprechenden Halogenhydrine einwirken, und zwar nach der allgemeinen Methode zur Erzeugung von Alkaminen. — Ladenburg, B. 14, S. 1876, 2407, Würtz (Liebigs Annal. 121, S. 228) usw.

Die Halogenhydrine können leicht nach der Grignardschen Methode, die von Tiffeneau für das Chloraceton, sowie die Ester der Chloressigsäure angewendet wurde, gewonnen werden (Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Bd. 134, 1902, S. 775).

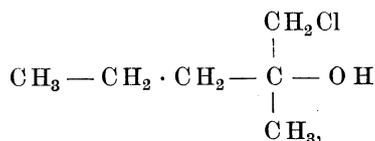
Beispiel:

Darstellung des Methylchlormethylisoamylkarbinols.

Eine wasserfreie ätherische Lösung eines Äquivalentes Isoamylmagnesiumbromid wird hergestellt, und man setzt dieser ein Äquivalent Chloraceton, welches zuvor in derselben Gewichtsmenge wasserfreien Äthers aufgelöst wurde, unter gleichzeitigem Abkühlen auf 20° und stetigem Rühren tropfenweise hinzu. Nachdem dieser Zusatz beendet ist, überläßt man das Ganze 24 Stunden lang sich selbst und zersetzt das Einwirkungsprodukt mit Eis, sowie verdünnter Schwefelsäure. Die an der Oberfläche schwimmende ätherische Lösung wird abgezogen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Schließlich wird die übrig bleibende Masse fraktioniert.

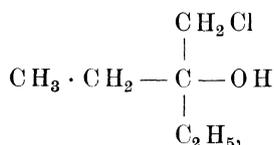
Von den zur Verwendung gelangenden Halogenhydrinen sind drei von Tiffeneau beschrieben worden (a. a. O.), und zwar Chlortrimethylkarbinol, Methylchlormethyläthylkarbinol und Methylchlormethylphenylkarbinol, die anderen dagegen, deren Darstellung der des Methylchlormethylisoamylkarbinols entspricht, sind neu. Diese sind:

1. Methylchlormethylpropylkarbinol



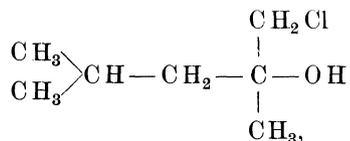
siedet bei 75° unter 28 mm Druck.

2. Chlormethyldiäthylkarbinol



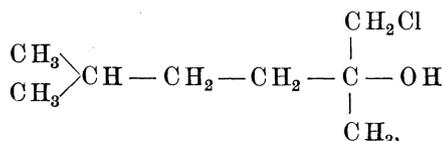
siedet bei 88° unter 35 mm Druck.

3. Methylchlormethylisobutylkarbinol



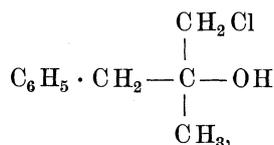
siedet bei 85° unter 25 mm Druck.

4. Methylchlormethylisoamylkarbinol



siedet bei 96 bis 98° unter 23 mm Druck.

5. Methylchlormethylbenzylkarbinol



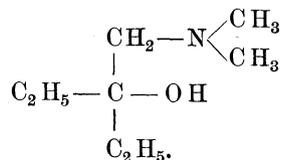
siedet bei 155° unter 25 mm Druck.

Einige dieser Chlorhydrine färben sich an der Luft sehr bald schwarz, andere dagegen nur sehr langsam.

Um aus den Halogenhydrinen die entsprechenden Alkamine darzustellen, genügt es, erstere mit Monomethylamin, Dimethylamin oder irgendeiner anderen primären oder sekundären Base in Gegenwart von Benzol oder Alkohol als Lösungsmittel zu erhitzen.

Beispiel 1.

Darstellung des Dimethylaminomethyldiäthylkarbinols.



Ein Molekul des bei 88° unter 35 mm Druck siedenden Chlorhydrins (Chlormethyl-

diäthylkarbinols) wird im Druckkessel einen Tag lang bei ungefähr 130° mit mehr als zwei Molekulan in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöstem Dimethylamin erhitzt.

Das Einwirkungsprodukt wird bei normalem Druck abdestilliert, um den größten Teil des Lösungsmittels sowie des Dimethylamins, das nicht in Reaktion getreten ist, zu entfernen. Die übrigbleibende Masse wird dann bei Luftverdünnung einer fraktionierten Destillation unterworfen, oder es wird nach einer etwas zeitraubenderen Methode, die jedoch ein reineres Produkt ergibt, die Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Base in Lösung zu bringen. Die sauer reagierende Lösung wird wiederholt mit Benzol, welches die neutralen Substanzen sowie das nicht in Reaktion getretene Chlorhydrin aufnimmt, geschüttelt und fast vollständig abdestilliert. Die übrigbleibende Masse wird mit Natron versetzt und hierauf mit Benzol oder Äther extrahiert. Die mit ausgeglühtem Kaliumkarbonat getrocknete Lösung wird verdampft und schließlich die übrigbleibende Masse bei Luftverdünnung oder gewöhnlichem atmosphärischen Druck einer fraktionierten Destillation unterworfen.

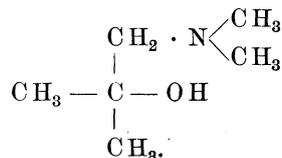
Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80 pCt.

Die erhaltene Base siedet bei 76 bis 79° unter 23 mm Druck. Sie besteht aus einer fast gänzlich farblosen Flüssigkeit von schwachem Geruch, die in Wasser sehr löslich ist und schwer kristallisierbare Salze ergibt. Charakteristisch ist die Chlorwasserstoffverbindung (Chlorhydrat) des benzylierten Derivats, die aus Alkohol in wunderschönen und glänzenden Täfelchen auskristallisiert, welche bei ungefähr 189° schmelzen.

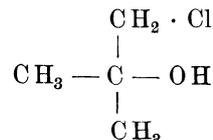
Alle anderen nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Alkamine sind in ähnlicher Weise darstellbar. Wenn man von den Jodhydrinen ausgeht, ist ein Erhitzen nicht erforderlich.

Beispiel 2.

Dimethylaminotrimethylkarbinol



Das Chlorhydrin (Chlortrimethylkarbinol)

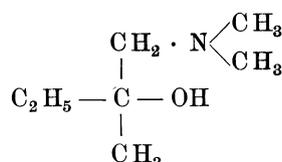


(Krassousky, Journal de la Société Physico-chimique russe, 2. Serie, Bd. 32, S. 84, — Tiffeneau a. a. O.) siedet bei 127 bis 129° und normalem atmosphärischen Druck.

Die entsprechende Base, erhalten durch Einwirkung von Dimethylamin auf das Chlorhydrin Krassouskys, siedet bei 60° unter 48 mm Druck. Ihre Eigenschaften kommen denjenigen der vorherbeschriebenen Base gleich. Die Chlorwasserstoffverbindung ihres benzoilierten Abkömmlings kristallisiert aus alkoholischen Lösungen in großen Würfeln aus, die an der Luft auswittern und bei 202° schmelzen.

Beispiel 3.

Dimethylaminodimethyläthylkarbinol



erhalten durch Einwirkung von Dimethylamin auf das entsprechende Chlorhydrin (Methylchlor-methyläthylkarbinol; Tiffeneau a. a. O.), welches bei 150° siedet.

Die Base ist eine Flüssigkeit, die bei 57° unter 23 mm Druck siedet. Diese ist fast gänzlich farblos, in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich. Die Mehrzahl ihrer Salze sind schwer kristallisierbar.

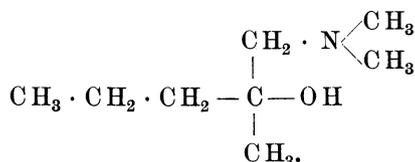
Das Platinsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Goldsalz kristallisiert in leicht zersetzlichen Blättchen, die in Wasser sehr wenig löslich sind.

Die Chlorwasserstoffverbindung des benzoilierten Abkömmlings kristallisiert in sehr kleinen Kristallen aus gesättigten Lösungen in absolutem Äthylalkohol. Sie schmilzt bei 175°.

Beispiel 4.

Dimethylaminodimethylpropylkarbinol



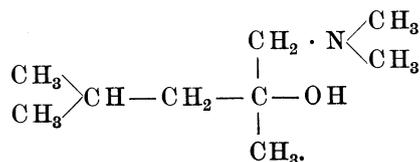
Das entsprechende Chlorhydrin (Methylchlor-methylpropylkarbinol) siedet bei 75° unter 28 mm Druck.

Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich, siedet bei 78° unter 35 mm Druck, ferner sind ihre Salze unkristallisierbar.

Das Chlorhydrat des benzoilierten Abkömmlings schmilzt bei 146° und kristallisiert in feinen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln, die durch Äther aus der alkoholischen Lösung gefällt werden. Dieser Körper ist hygroskopisch.

Beispiel 5.

Dimethylaminodimethylisobutylkarbinol



Das Chlorhydrin (Methylchlor-methylisobutylkarbinol) siedet bei 85° unter 25 mm Druck, die Base dagegen bei +82° und 34 mm Druck. Das Chlorhydrat des benzoilierten Abkömmlings schmilzt bei 134°. Dieser Körper ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich.

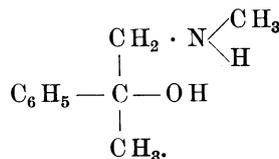
Beispiel 6.

Dimethylaminodimethylisoamylkarbinol.

Das Chlorhydrin (Methylchlor-methylisoamylkarbinol) siedet bei 96 bis 98° unter 23 mm Druck, die Base hingegen bei 98 bis 99° unter 24 mm Druck. Der Körper besitzt einen starken Geruch und ist in Wasser sehr wenig löslich. Ferner färbt er sich sehr bald unter dem Einflusse der Luft. Das Chlorhydrat seines benzoilierten Abkömmlings kristallisiert aus einem Gemisch von Ätheralkohol in wunderschönen, [seidenähnlichen] Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich sind und bei 138° schmelzen.

Beispiel 7.

Methylaminodimethylphenylkarbinol erhält man durch Umsetzung von Methylamin mit Methylchlor- bzw. Methyljodmethylphenylkarbinol



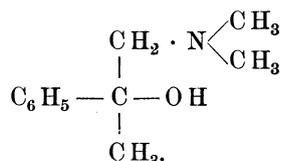
Die entsprechenden Halogenhydrine (Methylhalogenmethylphenylkarbinole) sind von Tiffeneau beschrieben worden.

Die Base, die bei 135 bis 138° unter 31 mm Druck siedet, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und in kochendem Wasser fast ganz unlöslich. Das aus Aceton gefällte Chlorhydrat hat die Gestalt von feinen Blättchen und schmilzt bei 153°. Das Dibenzoylderivat schmilzt bei 122° und kristallisiert aus Petroleumäther in wunderschönen oktaedrischen, glänzenden und harten Kristallen.

Ersetzt man in dem vorigen Beispiel das Methylamin durch Dimethylamin, so erhält man

Beispiel 8.

das Dimethylaminodimethylphenylkarbinol

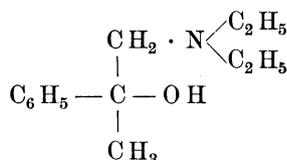


Die Base siedet bei 135 bis 136° unter 32 mm Druck. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Aceton in Blättchen aus, die bei 159 bis 160° schmelzen.

Das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlings ist in Alkohol und in Wasser sehr wenig löslich, dagegen in warmem Methylalkohol sehr leicht löslich und kristallisiert aus diesem nach dem Abkühlen in schönen, glänzenden Täfelchen, die bei 205 bis 206° schmelzen.

Beispiel 9.

Diäthylaminodimethylphenylkarbinol

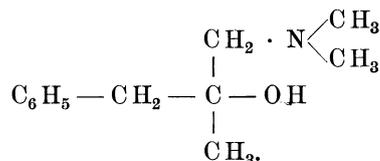


wird erhalten, indem man an Stelle des Dimethylamins (siehe Beispiel 8) das Diäthylamin auf das entsprechende Halogenhydrin einwirken läßt.

Dieser Körper stellt eine dicke Flüssigkeit dar, die bei 147 bis 149° unter 24 mm Druck siedet. Die Salze sind sehr schwer kristallisierbar. Das Chlorhydrat des benzoylierten Abkömmlings dieses Produktes ist sirupös.

Beispiel 10.

Dimethylaminodimethylbenzylkarbinol.



Das Chlorhydrin, welches erhalten wird, indem man Benzylmagnesiumchlorid auf Chloraceton einwirken läßt, siedet bei 155° unter 25 mm Druck.

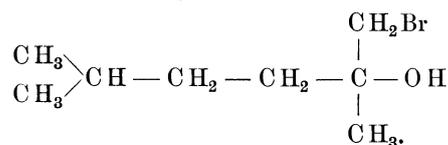
Die Base siedet bei 144° unter 24 mm Druck.

Das Chlorhydrat des Benzoylabkömmlings kristallisiert aus absolutem Alkohol in sehr feinen Nadeln und aus Methylalkohol in wunderschönen, durchsichtigen und harten Prismen, die bei 195° schmelzen.

Als Beispiele für die Darstellung der Alkamine aus den entsprechenden Brom- oder Jodhydrinen seien die folgenden angeführt:

Beispiel 11.

Bromdimethylisoamylkarbinol.



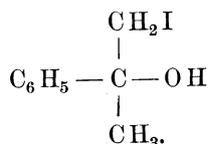
Dieser Körper wird leicht erhalten, indem man das entsprechende Äthlenoxyd, welches bei Einwirkung von Ätzkali auf das oben beschriebene Chlordimethylisoamylkarbonat entsteht, mit Äthylmagnesiumbromid behandelt. Diese Reaktion ist identisch mit derjenigen, nach welcher das Bromhydrin des Glykols erhalten wird, wenn man vom Äthlenoxyd ausgeht. (Blaise, Comptes rendus de l'Académie de Sciences 134, S. 551.)

Das Bromhydrin siedet bei 130° unter 37 mm Druck.

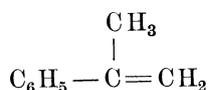
10 g des Bromhydrins werden 1 Tag lang bei 100° mit dem Zweifachen der theoretischen Menge Dimethylamin in 30 prozentiger Benzollösung in einer zugeschmolzenen oder anderweitig verschlossenen Röhre erhitzt. Die Base wird genau so isoliert, wie dies bei der Darstellung aus dem Chlorhydrin angegeben ist. Man erhält auf diese Weise 4,8 g des bereits in Beispiel 4 beschriebenen Dimethylaminodimethylisoamylkarbinols, dessen Chlorhydrat bei 138° schmilzt und aus einem Alkoholäthergemisch in schönen, hygroskopischen Blättchen auskristallisiert.

Beispiel 12.

Joddimethylphenylkarbinol.



Dieses Jodhydrin ist von Tiffeneau (Comptes rendus de l'Académie de Sciences 134, 1902, S. 847) durch Einwirkung von unterjodiger Säure (Lippmann, Comptes rendus de l'Académie de Sciences 63, 1866, S. 968) auf Phenylmethyläthylen (Methäthylphenylphen)



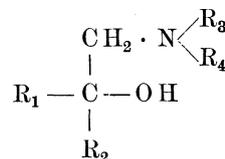
dargestellt worden.

72 g des Jodhydrins werden bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Zweifachen der theoretischen Menge Dimethylamin in 30 prozentiger Benzollösung behandelt. Nach 3 Tagen schleudert man das gebildete Dimethylaminjodhydrat aus und isoliert die Base genau wie diejenige, die von dem entsprechenden Chlorhydrin abstammt (Beispiel 8). Es werden auf diese Weise ungefähr 22 g Dimethylaminodimethylphenylkarbinol erhalten, dessen

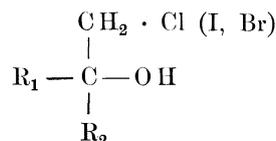
Eigenschaften in der Beschreibung bereits angegeben wurden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung



($\text{R}_1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl oder Aralkyl ; R_2 desgl.; $\text{R}_3 = \text{Alkyl}$; $\text{R}_4 = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff), dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre aliphatische Amine auf Halogenhydrine der Struktur



einwirken läßt.

A. P. 328846 vom 3. Juni 1905. E. Fourneau. Fr. P. 339131 vom 29. Oktober 1903. Poulenc Frères und E. Fourneau.

No. 189481. (E. 11040.) KL. 12q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

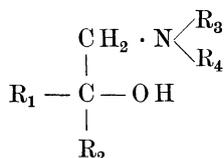
Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.

Zusatz zum Patente 169746 vom 8. Oktober 1903.

Vom 3. März 1905.

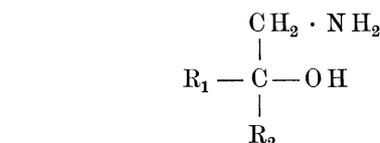
Ausgelegt den 6. März 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Durch Patent 169746 ist ein Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:

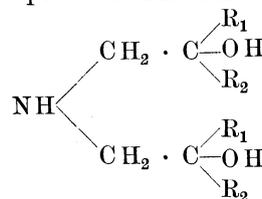


($\text{R}_1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl oder Aralkyl ; R_2 desgl.; $\text{R}_3 = \text{Alkyl}$; $\text{R}_4 = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff) geschützt.

Demgegenüber betrifft das vorliegende Verfahren die Darstellung der primären Basen



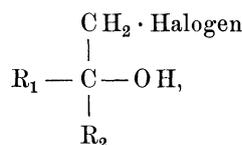
sowie von Körpern der Zusammensetzung:



die gleichzeitig mit den primären Basen entstehen.

(In beiden Formeln bedeutet: R₁ Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₂ desgl.)

Diese Körper erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenhydrine der Zusammensetzung:



und zwar entsteht durch Inreaktiontreten von 1 Molekul des Halogenhydrins mit 1 Molekul Ammoniak die primäre Base, während 2 Molekule des Halogenhydrins mit 1 Molekul Ammoniak ein sekundäres Amin liefern.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich Monomethylamin und Ammoniak von dem Dimethylamin, da aus diesem nur eine einzige tertiäre Base in fast theoretischer Menge erhalten wird.

Die von dem Ammoniak abgeleiteten primären Basen sowie die von dem Monomethylamin abstammenden sekundären Basen geben im Gegensatz zu den unter Verwendung von Dimethylamin erhältlichen tertiären Basen mit 2 Molekulen eines Säurechlorids oder -anhydrids Diacidyl-derivate, die in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind.

Vom rein theoretischen Standpunkte aus könnten die primären Basen sich auch mit 3 Molekulen eines Säurechlorids vereinigen, weil sie drei freie Wasserstoffatome enthalten; in Wirklichkeit aber entstehen die Triacidyl-derivate in sehr geringer Menge, so daß sie technisch nicht in Betracht kommen.

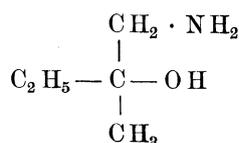
Die erhaltenen Basen sind in verschiedenen Richtungen technisch verwertbar:

1. können sie durch Aufnahme weiterer Alkylgruppen leicht in die technisch wertvollen Aminoalkohole des Hauptpatentes 169746 umgewandelt werden;

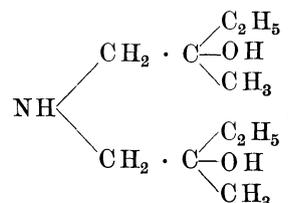
2. besitzen die Diacidyl- und andere Derivate der neuen Basen an sich therapeutisch wertvolle Eigenschaften. Beispielsweise wirken die Divalerylderivate schmerzlindernd (sedativ) wie andere Valeriansäureester. Außerdem aber besitzen sie antipyretische Eigenschaften.

Beispiel 1.

Darstellung des Aminodimethyläthylkarbinols



und des Iminobisdimethyläthylkarbinols



Diese beiden Basen werden gleichzeitig erhalten, wenn man das entsprechende Chlorhydrin (Methylchloromethyläthylkarbinol) mit überschüssigem Ammoniak in wäßriger oder alkoholischer Lösung behandelt.

200 g Chlorhydrin werden im Druckkessel mit 1 kg einer konzentrierten Ammoniaklösung während eines Tages bei 125° erhitzt. Das überschüssige Ammoniak wird durch Sieden ausgetrieben und dann der Rückstand mit 20 prozentiger Salzsäure stark angesäuert. Die saure Lösung wird nun im Vakuum bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Nun extrahiert man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Äther, welcher alle nichtbasischen sekundären Produkte entfernt. Schließlich behandelt man die saure Flüssigkeit mit überschüssigem Ätznatron und sättigt sie mit trockenem Natriumkarbonat ab. Ein Teil der basischen Produkte trennt sich ab und der übrige Teil wird mittelst Chloroforms ausgeschieden. Die chloroformhaltige Lösung, der man die ursprünglich ausgeschiedene Base hinzusetzt, wird jetzt mit etwas ausgeglühtem Natriumsulfat versetzt und dann verdampft. Alsdann wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

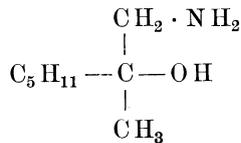
Eine erste Base destilliert bei 75 bis 80° unter 30 mm Druck ab, dann steigt die vom Thermometer angezeigte Temperatur schnell und eine zweite Base destilliert bei 145° unter 30 mm Druck ab. Der Rückstand ist nicht nennenswert.

Die primäre Base — Aminodimethyläthylkarbinol —, welche bei 75 bis 80° zuerst abdestilliert, wird in einer Ausbeute von 80 g erhalten. Sie gibt ein kristallinisches, hygroskopisches Chlorhydrat, welches aus Aceton umkristallisiert werden kann. Hier liegt ein Unterschied vor hinsichtlich der sekundären Basen des Patentes 169746. Die freie Base ist viskos bzw. klebrig, ziemlich dickflüssig und in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Ihr Divalerylderivat siedet bei 190° unter 32 mm Druck. Das Produkt ist kristallinisch und schmilzt, aus Petroläther umkristallisiert, bei 50°. Das Dibromvalerylderivat schmilzt bei 74° und scheidet sich in feinen Nadeln aus einer Lösung in Petroläther ab.

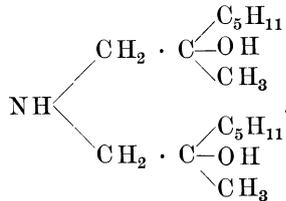
Die, wie oben erwähnt, bei 145° abdestillierende sekundäre Base — Iminobisdimethyläthylkarbinol — ist sehr dickflüssig und in Wasser unlöslich. Ihr nicht hygroskopisches Chlorhydrat ist in Wasser wenig löslich und kristallisiert aus Aceton in breiten, einen Perlmutterglanz aufweisenden Blättchen aus, die bei 141° schmelzen.

Beispiel 2.

Darstellung des Aminodimethylisoamylkarbinols



und Iminobisdimethylisoamylkarbinols

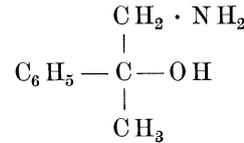


Diese beiden Körper werden gleichzeitig erhalten, wenn man auf Ammoniak das entsprechende Chlorhydrin (Methylchloromethylisoamylkarbinol) einwirken läßt.

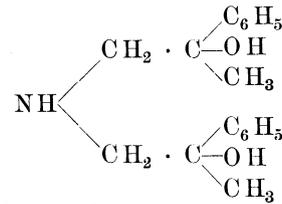
Die Reaktion erfolgt genau wie im ersten Beispiele angegeben wurde. Der Prozentsatz der sich bildenden Basen ist ungefähr derselbe. Nachdem das überschüssige Ammoniak ausgetrieben und Salzsäure zugegeben worden ist, fällt das Chlorhydrat der sekundären Base aus. Da dieses Chlorhydrat in Wasser wenig löslich ist, wird es zweckmäßig aus dem Reaktionsgemisch ausgeschleudert und für sich mit Ätznatron behandelt. Darauf wird die Lösung mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird, nach vorherigem Austrocknen mit ausgeglühtem Natriumsulfat, eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die sehr sirupöse Base, die bei 206 bis 207° unter 46 mm Druck abdestilliert, erstarrt bald zu einem festen Körper. In der Mutterlauge, aus welcher die sekundäre Base als Chlorhydrat gefällt wurde, verbleibt die primäre Base, die in analoger Weise wie die sekundäre Base gewonnen wird. Sie siedet bei 125° unter 68 mm Druck. Ihr Chlorhydrat ist hygroskopisch und in Wasser leicht löslich.

Beispiel 3.

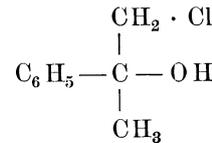
Darstellung des Aminodimethylphenylkarbinols



und Iminobisdimethylphenylkarbinols



150 g Chlorhydrin



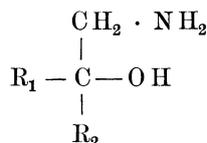
werden im Druckkessel mit 1000 g einer gesättigten, auf eine Temperatur von 0° abgekühlten alkoholischen Ammoniaklösung während eines Tages auf 125° erhitzt. Das überschüssige Ammoniak wird mit dem gesamten Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Benzol behandelt, welches dem Reaktionsgemisch die neutralen Körper (Diphenylverbindungen) entzieht. Dann erfolgt eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure, bis die Masse eine deutlich saure Reaktion annimmt. Ein in schönen Blättchen kristallisierendes festes Produkt scheidet sich aus. Dieses wird ausgeschleudert und alsdann mit Wasser und Äther ausgewaschen. Das Produkt erhält man in einer Menge von 60 g. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, erhält man das Produkt in Gestalt von wunderschönen Blättchen, die bei 228 bis 229° schmelzen. Die Analyse gibt auf das Chlorhydrat der sekundären Base stimmende Zahlen. Die filtrierten sauren Mutterlauge dieses Chlorhydrats werden mit Ätznatron gesättigt und dann mit Äther extrahiert. Die mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Die primäre Base, die in einer Ausbeute von 35 g erhalten wird, destilliert bei 175° unter 40 mm Druck ab. Die sekundäre Base siedet unter demselben Druck bei 258°. Das Chlorhydrat der sekundären Base, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, schmilzt, wie erwähnt, bei 228 bis 229°. Das Bromhydrat

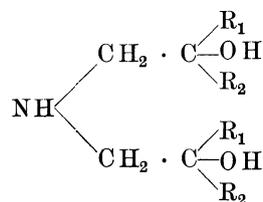
bildet umfangreiche Blättchen, das Jodhydrat Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind.

Patent-Anspruch:

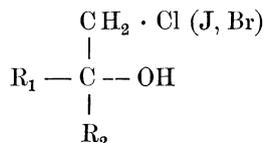
Weitere Ausbildung des durch Patent 169746 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier zwecks Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:



und



(R_1 = Alkyl oder Aryl oder Aalkyl; R_2 desgl.) an Stelle der primären oder sekundären aliphatischen Amine Ammoniak auf Halogenhydrine der Zusammensetzung:



einwirken läßt.

No. 183361. (E. 10691.) KL. 12o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

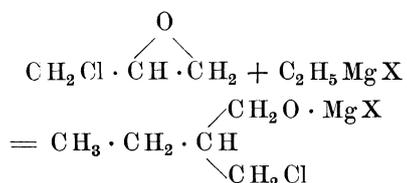
Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen).

Vom 19. Juni 1904.

Ausgelegt den 3. Dezember 1906. — Erteilt den 25. Februar 1907.

Die erste Veröffentlichung hinsichtlich der Verwendung des Epichlorhydrins bei der Grignardschen Reaktion stammt aus dem Jahre 1902 (Journal de la Société de Phys. et Ch. Russe 1902, Bd. 34, S. 96 bis 98). Jocitsch gibt dort an, daß bei der Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf Epichlorhydrin ein Alkohol entsteht, der bei 87 bis 88° und 9 mm Druck unter Erzielung einer Ausbeute von 58 pCt siedet.

Die Reaktion kann nach Jocitsch wie folgt ausgedrückt werden:



oder



Jocitsch hat jedoch die Frage nicht geklärt und sein Verfahren bezieht sich nicht auf die Darstellung eines bestimmten Körpers.

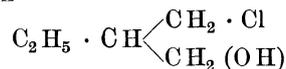
Außerdem haben die späteren Forschungen von Kling (Bull. Soc. Chimique, Bd. 31, S. 14) und von Blaise (C. R. Ac. Sc. 1902, 134, S. 551), sowie von Grignard (C. R. Ac. Sc. 1905) gezeigt, daß man bei der Einwirkung der Äthylenoxyde (insbesondere des

Friedlaender. VIII.

Epichlorhydrins) auf die Magnesiumverbindungen der aliphatischen Reihe kein Chlorhydrin, sondern das Bromchlorhydrin oder das Bromjodhydrin des Glykols, das dem verwendeten Äthylenoxyd entspricht, erhält, und zwar unter Erzielung einer fast theoretischen Ausbeute.

Der Erfinder hat ebenfalls wiederholt die Einwirkung des Epichlorhydrins in der aliphatischen Reihe untersucht. Es ist ihm aber stets nur gelungen, das Glycerinbromchlorhydrin zu gewinnen.

Somit ist es wahrscheinlich, daß Jocitsch, der keine Analysen des von ihm erzeugten Produktes gemacht hat, das Glycerinbromchlorhydrin erhielt, das übrigens tatsächlich bei der Temperatur siedet, die er für das Chlorhydrin

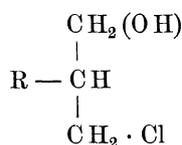


angibt.

Folglich hat in der Richtung die Verwendung von aliphatischen magnesiumorganischen Verbindungen zu keinem Erfolge geführt.

Dagegen läuft beispielsweise in der aromatischen Reihe die Reaktion normal ab und außer ein wenig Glycerinbromchlorhydrin erhält man mit guter Ausbeute das aromatische Chlorhydrin.

Die Erfindung betrifft nun die Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen) der Zusammensetzung:



(R = Aryl oder Aralkyl) durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf aromatische oder aromatisch-aliphatische magnesiumorganische Verbindungen.

Wird Epichlorhydrin auf das Bromid oder Jodid des Magnesiumphenyls oder seiner Homologen oder auf das Bromid oder Jodid des Magnesiumanisyls oder seiner Homologen zur Einwirkung gebracht, so erhält man Chlorhydrine, die, mit Aminen der Fettreihe erhitzt, Aminoalkohole (Alkamine) unter Erzielung einer sehr guten Ausbeute ergeben.

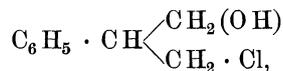
Diese Chlorhydrine, sowie Aminoalkohole können entweder unmittelbar oder in Gestalt ihrer Abkömmlinge in der Technik Verwendung finden, beispielsweise in der Parfümerie und Therapie.

Die im nachstehenden in bezug auf das Magnesiumphenylbromid beschriebene Methode ist allgemein anwendbar.

Ein Molekul (1570 Gewichtsteile) Phenylbromid, in wasserfreiem Äther aufgelöst, wirkt auf ein Atom (242 Gewichtsteile) Magnesium ein, um Magnesiumphenylbromid zu ergeben. Epichlorhydrin (924 Gewichtsteile), wenn es einer Lösung dieses Bromids zugesetzt wird, ruft eine stürmische Reaktion hervor. Man behandelt das Produkt mit durch Schwefelsäure ausgesäuertem Wasser, verdampft den Äther und fraktioniert im Vakuum.

Durch drei oder vier Fraktionierungen gelingt es, insbesondere zwei Fraktionen in fast gleichen Mengen (700 bis 800 Gewichtsteilen) zu gewinnen. Der eine Teil siedet bei 108° und 28 mm Druck oder bei ungefähr 194 bis 197° und 760 mm Druck. Der andere Teil dagegen siedet ungefähr bei 153 bis 154° und 28 mm Druck.

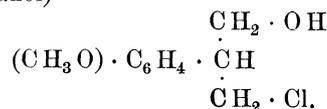
Der erste Teil besteht aus Chlorbrompropanol, gemischt mit Phenylchlorpropen, dessen Bromadditionsprodukt bei 95° schmilzt; der zweite Teil ist Phenylchlorpropanol (Chlormethylphenyläthanol):



farblose Flüssigkeit, siedet bei 153 bis 154° und 28 mm Druck, wenig löslich in Wasser, unlöslich in warmem Wasser.

Mit Magnesiumanisylbromid erhält man ebenfalls verschiedene Körper. Der eine siedet

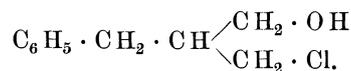
bei ungefähr 93 bis 95° und 25 bis 26 mm Druck. Dieser Körper ist regeneriertes Anisol. Der andere Körper siedet bei ungefähr 115 bis 116° und 25 mm Druck. Der dritte, der sich in der größten Menge vorfindet, siedet bei ungefähr 188 bis 189° und 25 mm Druck. Schließlich geht über 190° eine ölige Substanz über, die sich in der Vorlage sammelt. Letzterer Körper, mit Alkohol versetzt und dann auskristallisiert, schmilzt bei ungefähr 174° und besteht aus Dianisyl. Der dritte Körper besteht aus Anisylchlorpropanol (Chlormethylanisyläthanol)



Mit Magnesiumbenzylchlorid entstehen, wenn man genau unter denselben Bedingungen wie vorher arbeitet:

1. eine Flüssigkeit, die unterhalb 100° bei 33 mm Druck übergeht;
2. eine Flüssigkeit, die bei ungefähr 115 bis 120° und 27 mm Druck übergeht;
3. eine solche, die bei ungefähr 165 bis 166° und 22 mm Druck abdestilliert.

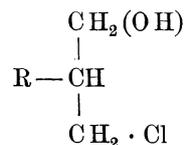
Die beiden ersten Flüssigkeiten finden sich in kleiner Menge vor, die dritte dagegen in sehr großer Menge und besteht aus Benzylchlorpropanol (Chlormethylbenzyläthanol)



Die Amine der Fettreihe wirken, wie bereits angedeutet, auf die so erhaltenen Chlorhydrine ein, um Aminoalkohole (Alkamine) zu ergeben, deren Benzoylderivate örtlich anästhesierend wirken.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen) der Zusammensetzung:



(R = Aryl oder Aralkyl), dadurch gekennzeichnet, daß man Epichlorhydrin auf aromatische oder aromatisch-aliphatische magnesiumorganische Verbindungen einwirken läßt.

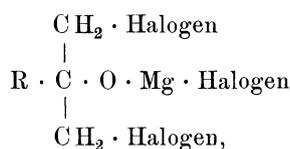
No. 168941. (F. 19747.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel $R \cdot C(OH)(CH_2 \cdot Halogen)_2$.

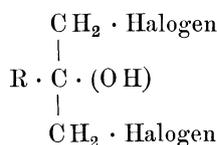
Vom 27. Januar 1905.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 29. Januar 1906.

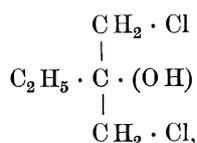
Es wurde gefunden, daß, wenn man auf symmetrische Dihalogenacetone die bekannten Magnesiumhalogenalkyl- oder -arylderivate einwirken läßt, neue Halogenmagnesiumverbindungen entstehen von der Formel:



welche bei der Zersetzung mit Wasser oder mit verdünnten Säuren neue β -substituierte Dihalogenhydrine geben von der Formel:



(worin R ein beliebiges Alkyl- oder Aryl-Radikal bedeutet). So entsteht beispielsweise aus symmetrischem Dichloraceton und Magnesiumbromäthyl in normaler Weise trotz der Anwesenheit von zwei Halogenatomen im Molekül das β -Äthylchlorhydrin

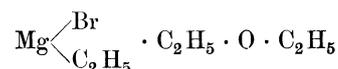


ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches bei 77° unter 15 mm Druck unzersetzt siedet. Die neuen β -substituierten Dihalogenhydrine bilden wertvolle Ausgangsmaterialien für physiologisch wertvolle Derivate.

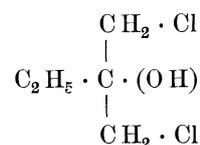
Beispiel 1.

48 Teile Magnesiumspäne werden in einen mit Rückflußkühler und Rührwerk versehenen Apparat, welcher durch Eis gekühlt werden kann, gebracht und mit der genügenden Menge wasser- und alkoholfreien Äthers übergossen. Dann läßt man aus einem Scheidetrichter langsam und unter beständigem Rühren 218 Teile Bromäthyl, welche mit dem gleichen Volumen

Äther verdünnt sind, zutropfen. Unter Erwärmen löst sich das Metall, wobei sich die bekannte Doppelverbindung



bildet. Zu der so erhaltenen Lösung von Bromäthylmagnesium werden nach und nach bei sorgfältiger Kühlung und unter Rühren 254 Teile symmetrisches Dichloraceton, gelöst in der entsprechenden Menge trockenem Äther, hinzugefügt; das Gemisch bleibt über Nacht stehen, dann wird es vorsichtig mit Eis und Wasser versetzt. Man gibt nun so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die ausgefallene Magnesiumverbindung in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Ätherlösung abgezogen, getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers konzentriert. Durch Destillation des Öles im Vakuum wird das neue β -Äthylchlorhydrin der Formel:



als farbloses, aromatisch riechendes Öl gewonnen, welches bei 77° und 15 mm Druck unzersetzt siedet.

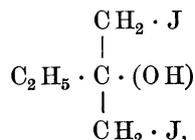
Beispiel 2.

Ersetzt man in Beispiel 1 das Bromäthyl durch 312 Teile Jodäthyl, so gelangt man zu dem gleichen Resultate.

Beispiel 3.

Man bereitet sich nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode aus 24 Teilen Magnesiumspänen, 156 Teilen Jodäthyl und 150 Teilen absolutem Äther eine Lösung der bekannten Magnesiumjodäthyläther-Doppelverbindung. In diese läßt man allmählich 310 Teile symmetrisches Dijodaceton, gelöst in 400 Teilen absolutem Äther, einlaufen, wobei man sorgfältig kühlt und rührt. Die Reaktionsmasse wird dann, wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Durch Destillation des so erhaltenen

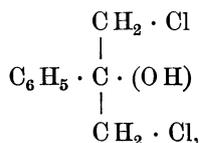
Öles im Vakuum erhält man ein sich an der Luft schwach rötlich färbendes Öl von aromatischem Geruch der Formel:



das neue β -Äthyldijodhydrin, welches bei 103 bis 104° und 12 mm Druck ohne Zersetzung siedet.

Beispiel 4.

Ersetzt man im Beispiel 1 das Bromäthyl durch 314 Teile Brombenzol und arbeitet sonst genau wie dort angegeben, so erhält man durch fraktionierte Destillation des resultierenden Öles im Vakuum das neue β -Phenyldichlorhydrin der Formel:



welches bei 162° unter einem Druck von 22 mm siedet.

Man kann auch andere symmetrische Dihalogenacetone verwenden, ebenso können für die in den Beispielen verwendeten Organomagnesiumverbindungen andere Magnesiumhalogenalkyle oder -aryle gebraucht werden, ohne daß an dem Wesen des Verfahrens etwas geändert wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel



darin bestehend, daß man die durch die Einwirkung von symmetrischen Dihalogenacetonen auf die bekannten Magnesiumhalogenradikal-Doppelverbindungen erhältlichen Produkte mit Wasser oder Säuren behandelt.

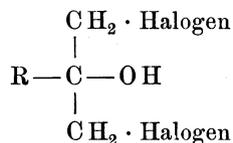
No. 173610. (F. 19744.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.

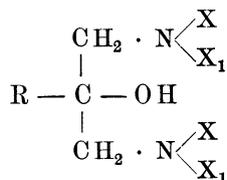
Vom 27. Januar 1905.

Ausgelegt den 15. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Es wurde gefunden, daß die im Patent 168941, Kl. 12 o, beschriebenen β -substituierten Dihalogenhydrine vom Typus

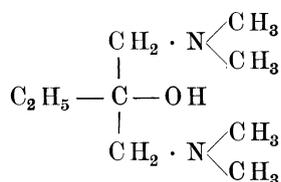


unter der Einwirkung von Ammoniak oder von organischen Basen (Amid- Imid- und Nitrilbasen) in neue Alkoholbasen übergehen, denen folgende Formel zukommt:



(wobei R Alkyl oder Aryl, X und X₁ entweder ein H-Atom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können). Diese neuen Basen besitzen technische Bedeutung, da sie sowohl als solche wie in Form ihrer Derivate zu medizinischer Anwendung geeignet sind. Sie sind besonders von Wert, weil sie die Eigenschaft haben, Harnsäure leicht zu lösen. Von dem in der britischen Patentschrift 24631/1903 beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen unterscheidet sich das vorliegende sehr wesentlich sowohl durch das Ausgangsmaterial wie durch das Endprodukt. Auch war mit Rücksicht auf diese Verschiedenheiten die Ausführbarkeit des neuen Verfahrens aus jener Literaturstelle nicht zu entnehmen.

Nach dem neuen Verfahren entsteht beispielsweise aus β -Äthyldichlorhydrin und Dimethylamin das neue β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin von der Formel:

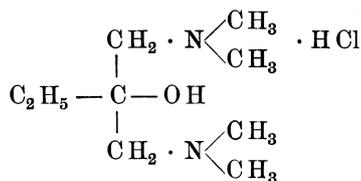


ein farbloses, basisch riechendes Öl vom Siedepunkt 87° bei 17 mm, welches in Wasser leicht löslich ist und mit Säuren Salze bildet.

Beispiel 1.

Man erhitzt im Autoklaven eine Lösung von 180 Teilen Dimethylamin in 600 Teilen Wasser mit 157 Teilen β -Äthylchlorhydrin 3 Stunden lang auf 180° . Die so erhaltene mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert. Die nach dem Abheben des Äthers verbleibende saure Lösung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand nach dem Überschichten mit Äther durch Natronlauge, welcher man noch einige Stangen festes Ätznatron beigibt, zersetzt. Das in Freiheit gesetzte Gemenge von Dimethylamin und der neuen Base, gelöst in Äther, wird abgeloben, über Ätznatron getrocknet und nach der Entfernung des Dimethylamins und Äthers im Vakuum destilliert. Das neue β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin ist ein wasserhelles Öl, welches bei 87° und 17 mm Druck konstant siedet, auch bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt destilliert werden kann.

Mit Säuren bildet es Salze, und zwar vermag es sich als zweibasische Substanz sowohl mit 1 Molekul einer einbasischen Säure zu neutralen Salzen zu vereinigen wie mit 2 Molekulen zu sauren Salzen. Mit mehrbasischen Säuren erfolgt die Verbindung in entsprechenden Verhältnissen. Das neutrale chlorwasserstoffsäure Salz der Formel:



ist z. B. eine weiße kristallinische, in Wasser äußerst leicht lösliche und sehr hygroskopische Substanz.

Das neutrale salzylsaure Salz stellt einen in Wasser gleichfalls sehr leicht löslichen dicken Sirup dar. Besonders gut zur Charakterisierung der Base eignet sich das einfach

jodwasserstoffsäure Salz. Es scheidet sich in wohlausgebildeten Kristallen aus, wenn man konzentrierte Lösungen irgendeines neutralen Salzes der Base in Wasser mit ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösungen eines Jodalkalis, z. B. Jodkalium, mischt und die Mischung abkühlt. Die neue Verbindung wird abgesaugt, getrocknet und ist dann vorzüglich haltbar. Sie gibt mit Wasser eine völlig neutral reagierende Lösung.

Beispiel 2.

Ersetzt man im Beispiel 1 das β -Äthylchlorhydrin durch 340 Teile β -Äthyljodhydrin und verfährt sonst auf dieselbe Weise, so erhält man gleichfalls β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin vom Siedepunkt 87° bei 17 mm Druck.

Beispiel 3.

200 Teile β -Äthylchlorhydrin und 600 Teile wäßrige Ammoniakflüssigkeit (von 20 pCt NH_3) werden unter häufigem Durchschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Die Temperatur steigt langsam auf 60 bis 65° , wobei das Chlorid fast völlig in Lösung geht. Es wird darauf mit starker Salzsäure (22 bis 25° Bé.) schwach angesäuert und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich in der Flüssigkeit reichliche Mengen Salmiak ab. Dieses wird abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt, mit starkem Alkohol extrahiert und so von der Hauptmenge des Salmiaks befreit. Aus dem zurückbleibenden gelben Auszuge wird durch Zusatz von möglichst konzentrierter Lauge im Überschusse die Base als ein auf der Lauge schwimmendes dickes Öl abgeschieden. Im Scheidetrichter wird die Base von der wäßrigen Salzlösung getrennt und dann der Vakuumdestillation unterworfen, wobei die neue Alkoholbase konstant bei 115° und 16 mm Druck übergeht. Sie ist ein dickes farbloses Öl von basischem Geruche, das sich äußerst leicht in Wasser löst.

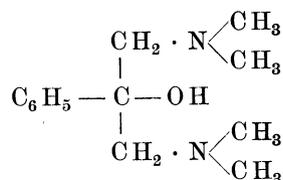
Beispiel 4.

Man erhitzt im Autoklaven 372 Teile Anilin und 266 Teile β -Äthylchlorhydrin etwa 5 Stunden lang auf 200° . Die durch Abscheiden von bromwasserstoffsäurem Anilin teilweise festgewordene Reaktionsmasse wird in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Entfernung des der Reaktion entgangenen Dibromhydrins zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und die sich abscheidende Alkoholbase in Äther aufgenommen. Die im Scheidetrichter von der wäßrigen Salzlösung getrennte Äther-

lösung der Base wird über gepulvertem Ätzkali getrocknet, durch Destillation auf dem Wasserbade vom Äther befreit und der Destillation im Vakuum unterworfen. Zunächst geht Anilin und dann bei 145 bis 148° und 17 mm Druck der neue Körper als gelbes Öl von chinolinähnlichem Geruche über.

Beispiel 5.

205 Teile β -Phenyldichlorhydrin werden mit einer Lösung von 180 Teilen Dimethylamin in 500 Teilen Wasser im Autoklaven 3 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die mehr oder minder gefärbte Reaktionsmasse wird genau so aufgearbeitet, wie es im Beispiel 1 beschrieben ist. Das β -Phenyltetramethyldiaminoglyzerin der Formel:

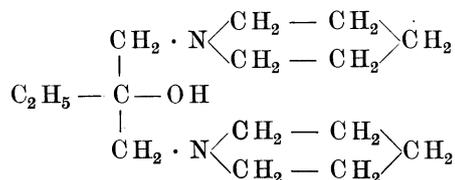


wird so als gelbliches Öl von basischem Geruche gewonnen, welches bei 139,5° und 11 mm Druck konstant siedet.

Beispiel 6.

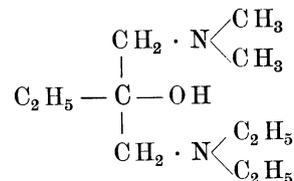
Ersetzt man im Beispiel 1 das Dimethylamin durch 236 Teile Trimethylamin und arbeitet wie dort angegeben, so erhält man gleichfalls Äthyltetramethyldiaminoglyzerin.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei der Darstellung von anderen Aminoalkoholen. Das β -Äthylpiperidinoglyzerin der Formel:



stellt z. B. ein fast farbloses dickes Öl vom Siedepunkt 174° bei 16 mm Druck dar, das

β -Äthyl-dimethyldiäthyl-diaminoglyzerin der Formel:

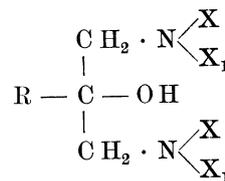


ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, die bei 107° und 16 mm Druck siedet.

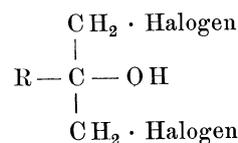
Die so erhaltenen Körper sind alle befähigt, in der im Beispiel 1 für das β -Äthyltetramethyldiaminoglyzerin beschriebenen Weise mit Säuren Salze zu liefern.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der allgemeinen Formel:



(worin R Alkyl oder Aryl, X bzw. X₁ entweder ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können), darin bestehend, daß man auf β -substituierte Dihalogenhydrine der Zusammensetzung



Ammoniak oder organische Basen einwirken läßt.

Die Verarbeitung der Diaminoalkohole zu anästhesierend wirkenden Benzoesäureestern (Alypin) ist in D. R. P. 173631 S. 1027 beschrieben.

No. 167053. (W. 21661.) KL. 12q. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.

Vom 9. Januar 1904.

Erloschen Juni 1907.

Ausgelegt den 4. September 1905. — Erteilt den 20. November 1905.

Während Benzhydrylamin schon vor längerer Zeit durch Reduktion von Benzophenonoxim mit Natriumamalgam in saurer Lösung (Ber. d. D. Chem. Ges. 19 [1886], 3233), sowie von Benzophenonphenylhydrazon mit Natrium und Alkohol (Ber. d. D. Chem. Ges. 26 [1803], 2168) gewonnen worden ist und eine gegen Säuren und Alkalien beständige Verbindung darstellt, ist es bis jetzt nicht gelungen, die Aminobenzophenone und vor allem die p-Derivate in Monoaminobenzhydrylamine überzuführen. Es war von vornherein zu erwarten, daß die vielfach angewendeten Methoden der Reduktion stickstoffhaltiger Ketonderivate zu den Aminen in der Reihe der p-Aminobenzophenone versagen würden und daß es nicht möglich wäre, die stickstoffhaltigen Derivate der letzteren zu den Aminobenzhydrylaminen zu reduzieren, weil die Beständigkeit dieser Basen — wie vor auszusehen war und bestätigt gefunden wurde — durch den Einfluß der paraständigen Aminogruppe ganz außerordentlich herabgemindert wird. Überraschenderweise ist es dennoch gelungen, in technisch brauchbarer Weise diese hydrolytisch sehr leicht zerfallenden, einen Dialkylaminrest in p-Stellung enthaltenden Benzhydrylamine mittelst der nämlichen Reaktionen zu erhalten, welche die Darstellung der nicht substituierten Benzhydrylamine ermöglicht haben. Man führt bei den Derivaten der Dialkylaminobenzophenone, welche mit stickstoffhaltigen Reagenzien, namentlich Hydroxylamin, Hydrazin und substituierten Hydrazinen (Phenylhydrazin, Semikarbazid), erhalten werden, die Reduktion in alkalischer, neutraler oder schwach saurer Lösung aus, insbesondere mit Hilfe von Natrium oder Natriumamalgam oder auf elektrolytischem Wege.

Mit der Gewinnung der bisher unzugänglichen Dialkylaminobenzhydrylamine ist ein gewerblicher Fortschritt insofern verbunden, als diese Verbindungen bzw. ihre Salze und Acylderivate sich als eine ganz neue Gruppe stark anästhesierend wirkender Stoffe erwiesen haben.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Oxime der Dialkylaminobenzophenone erhält man durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge auf die Ketone in alkoholisch-wäßriger Lösung, die Phenylhydrazone mit Hilfe von Phenylhydrazin in essigsaurer alkoholischer Lösung.

Das Oxim des p-Dimethylaminobenzophenons bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 152 bis 154°.

Das Phenylhydrazon des p-Dimethylaminobenzophenons ist farblos, kristallisiert in kurzen Prismen und schmilzt bei 105°.

Das Oxim des p-Diäthylaminobenzophenons kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 177°.

Das Phenylhydrazon des p-Diäthylaminobenzophenons wird in Form eines Öles gewonnen.

Die charakteristischen Merkmale des p-Dimethyl- und Diäthylaminobenzhydrylamins sind in der umstehenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 1.

In die siedende Lösung von 1 kg p-Dimethylaminobenzophenonoxim in 10 l Äthylalkohol trägt man 1250 g Natrium möglichst rasch ein und erhitzt die Flüssigkeit unter Rückflußkühlung bis zur vollständigen Auflösung des Metalles, welches nach $\frac{1}{2}$ Stunde durch Hinzufügen von weiteren 5 l Alkohol beschleunigt wird. Man destilliert dann den Alkohol zum großen Teil mit Wasserdampf ab oder gießt die Lösung sofort in Wasser ein, wodurch das Reaktionsprodukt quantitativ gefällt wird. Zur Reinigung führt man die Base entweder durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Fällen mit ätherischer Salzsäure in ihr Chlorhydrat über, oder man befreit sie von den geringen Anteilen noch beigemengten Oxims durch Auflösen in 20 prozentiger Essigsäure und Extrahieren dieser Lösung mit Äther, wodurch ihr nur unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial entzogen wird.

Beispiel 2.

480 g p-Diäthylaminobenzophenonphenylhydrazon werden in 20 l Alkohol gelöst. Anfangs unter Kühlung mit Wasser, dann unter Erwärmen auf 50 bis 60° trägt man 13 kg 3 prozentigen Natriumamalgams in kleinen Portionen ein und läßt zugleich 1 kg Eisessig langsam zutropfen, so daß die Reaktion der Flüssigkeit andauernd sauer bleibt. Sobald das Amalgam verbraucht ist, läßt man das Quecksilber ab und verdampft den Alkohol zum größten Teile. Die rückständige Masse wird in verdünnter Essigsäure gelöst und dieser Lösung etwas unverändertes Hy-

drazon durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Dann macht man die Flüssigkeit alkalisch und extrahiert sie mit Äther, welcher das Benzhydrylamin sowie daneben gebildetes Anilin aufnimmt. Die Trennung dieser beiden Basen erfolgt schließlich durch Fällen des Reaktionsproduktes aus konzentrierter Ätherlösung durch Gasolin.

Beispiel 3.

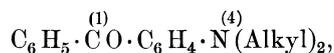
In dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle wird eine Lösung von 8 kg konzentrierter Schwefelsäure, 7 kg Wasser und 1,5 kg des p-Dimethylaminobenzophenoxims an einer geeigneten Kathode, z. B. einer solchen aus Blei von einer wirksamen Fläche

von 50 qdm, mit einem Strom von 225 Amp. reduziert. Nach vollendeter Reduktion wird aus der schwefelsauren Lösung das entstandene p-Dimethylaminobenzhydrylamin ebenso wie in den beiden ersten Beispielen isoliert. Die angegebenen Zahlen für Stromdichte und Zusammensetzung lassen sich variieren; ebenso gut können auch höhere wie niedrigere Stromdichten und stärkere oder schwächere Säurekonzentrationen verwendet werden, auch läßt sich die Schwefelsäure durch andere Säuren ersetzen. Wendet man mehr Oxim an, als in der vorhandenen Säuremenge löslich ist, so empfiehlt es sich, die Kathodenlösung durchzurühren.

	p-Dimethylaminobenzhydrylamin	p-Diäthylaminobenzhydrylamin
Eigenschaften der Base	Farblose Spieße vom Schmp. 82,5°	Farblose Nadelchen vom Schmp. 120 bis 121°
Löslichkeit der Base	Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin	In Ligroin schwer, in den anderen organischen Solventien sehr leicht löslich
Eigenschaften des Monochlorhydrats	In Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 186 bis 187°	Voluminöse Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man stickstoffhaltige Derivate der p-Dialkylaminobenzophenone der Zusammensetzung



insbesondere deren Oxime und Hydrazone, in schwach saurer, neutraler oder alkalischer Lösung mit den üblichen Reduktionsmitteln oder auf elektrolytischem Wege reduziert.

No. 167462. (M. 22303.) KL. 12q. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.

Vom 9. Januar 1904.

Erloschen Juni 1907.

Ausgelegt den 2. Oktober 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Im Patent 167053 wurde gezeigt, daß man zu Dialkylaminobenzhydrylaminen dadurch gelangen kann, daß man stickstoffhaltige Derivate des entsprechenden Benzophenons, wie Oxime, Hydrazone usw., reduziert. Man kann aber auch ebensogut von den Dialkylaminobenzhydrolen selbst bezw. ihren Äthern und Halogenwasserstoffsäureestern ausgehen, indem man diese Verbindungen mit Ammoniak erhitzt, also nach einer Methode, die bei dem Benzhydryl selbst bereits angewendet worden ist (Bull. de la soc. chim. 33 [1880], S. 587),

dort aber zu dem therapeutisch wertlosen Benzhydrylamin führt.

Beispiel 1.

500 g Dimethylaminobenzhydryl oder Dimethylaminobenzhydryläthyläther werden mit 250 g flüssigem Ammoniak im Autoklaven 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Dann läßt man das Ammoniak ausströmen und reinigt das Produkt, dem eine erhebliche Menge von Hydrol beigemischt ist, zweckmäßig durch

Extraktion mit kaltem Gasolin (1 kg), welches das Hydrol auflöst und das Benzhydrylamin rein zurückläßt.

Beispiel 2.

1 kg Diäthylaminodiphenylbrommethan (durch Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure auf das Hydrol in sirupöser Form erhalten) wird mit 5 kg einer 20 prozentigen Lösung von Ammoniak in Holzgeist 5 Stunden lang im Autoklaven auf 150° erhitzt. Vom

ausgeschiedenen Bromammonium wird die Flüssigkeit abfiltriert und dann aus ihr das Reaktionsprodukt durch Zufügen von 10 kg Ligroin ausgefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man die Dialkylaminobenzhydrole bzw. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt.

No. 167463. (M. 22637.) KL. 12 q. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.

Zusatz zum Patente 167462 vom 9. Januar 1904.

Vom 20. Februar 1904.

Erlöschten Juni 1907.

Ausgelegt den 2. Oktober 1905. — Erteilt den 18. Dezember 1905.

Im Hauptpatent 167462 ist gezeigt worden, daß man durch Erhitzen von Dialkylaminobenzhydrolen sowie ihrer Äther und Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak Dialkylaminobenzhydrylamine gewinnen kann. Dieser Prozeß verläuft nicht annähernd quantitativ, vielmehr kommt man bei seiner Ausführung zu einem Gleichgewichtszustand, da die Reaktionsprodukte umgekehrt unter Bildung von Hydrolen und Ammoniak hydrolysierbar sind. Eine Verbesserung des Verfahrens, wodurch die Rückbildung des Ausgangsmaterials vermieden wird, ist nun in der Anwendung von acyliertem Ammoniak, nämlich von Phthalimid, gefunden worden, welches man am besten nach der Methode von S. Gabriel in der Form seines Kalisalzes auf die Ester der Dialkylaminobenzhydrole unter Erhitzen einwirken läßt. Es ist am vorteilhaftesten, dafür die Halogenwasserstoffsäureester anzuwenden, z. B. Dimethylaminodiphenylbrommethan. Dieses wird beispielsweise durch Einwirkung von Eisessigbromwasserstoffsäure auf das Hydrol erhalten und kann ohne weitere Reinigung in sirupöser Form weiterverarbeitet werden; es ist nicht haltbar, zersetzt sich vielmehr unter starker Abspaltung von Bromwasserstoff. Aus den intermediär entstehenden Phthalylverbindungen der Dialkylaminobenzhydrylamine wird

der Phthalsäurerest hydrolytisch abgespalten, zweckmäßig in ammoniakalischer Lösung.

Beispiel:

580 g Dimethylaminodiphenylbrommethan werden mit 370 g Phthalimidkalium innig vermengt und dann im Ölbad ungefähr drei Stunden lang bis auf etwa 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rohe Schmelze pulverisiert und behufs Abspaltung der Phthalsäure mit konzentriertem wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Autoklaven vier Stunden auf 140° erhitzt. Darauf dampft man zur Trockene, extrahiert das Dimethylaminobenzhydrylamin mit siedendem Benzol und befreit es von beigemengtem, wasserunlöslichem Dimethylaminodiphenylbrommethan durch Umwandlung in das lösliche Chlorhydrat.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 167462 geschützten Verfahrens zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen, darin bestehend, daß man hier an Stelle von Ammoniak Phthalimidkalium auf die Halogenwasserstoffsäureester der p-Dialkylaminobenzhydrole einwirken läßt und aus dem entstandenen Zwischenprodukt den Säurerest abspaltet.

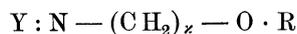
No. 184968. (M. 30600.) KL. 12q. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole.

Vom 15. September 1906.

Ausgelegt den 17. Januar 1907. — Erteilt den 8. April 1907.

Das vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von Aminoäthern der allgemeinen Formel

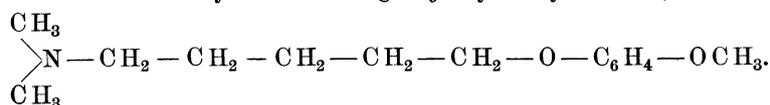


und besteht in der Wechselwirkung von Halogenkohlenwasserstoffalkyläthern der allgemeinen Formel



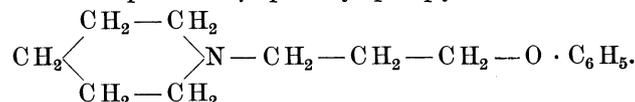
(worin bedeutet: R Aryl oder substituiertes Aryl und x eine beliebige Zahl) mit sekundären Aminen.

Die erhaltenen Verbindungen sollen für medizinische Zwecke, z. B. als Anästhetika, Verwendung finden.

Beispiel 1.Dimethylamino- ϵ -guajacylamyläther,

15 Teile Brom- ϵ -guajacylamyläther (Darstellung s. Beispiel 5, Absatz 2) werden mit 5 Teilen Dimethylamin im Druckgefäß zusammengebracht. Sobald die spontane Erwärmung nachgelassen hat und die Masse abgekühlt ist, öffnet man, löst in Alkohol, fällt mit Wasser, extrahiert mit Äther und entzieht

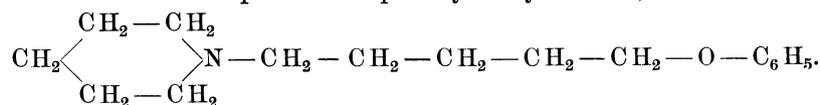
den Aminoäther wieder mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine schwach gefärbte Kristallmasse, die aus einem Alkoholäthergemisch umkristallisiert wird. Smp. 144 bis 145°. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Beispiel 2.Piperido- γ -phenylpropyläther,

20 Teile Brom- γ -propylphenyläther (Ber. XXIV [1891], S. 2631) werden mit 16 Teilen Piperidin versetzt. Es tritt allmähliche Erwärmung unter Abscheidung einer weißen Kristallmasse von bromwasserstoffsäurem Piperidin ein. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung noch eine Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung wird der Aminoäther mit Äther

ausgezogen, über Kali getrocknet und destilliert. Siedepunkt 150° C bei 10 mm Druck.

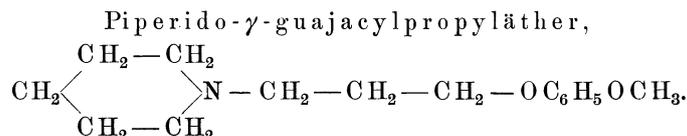
Der Aminoäther stellt ein wasserhelles Öl vor, das sich sehr leicht in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat fällt als weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkt 178° beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aminoäthers. Das Chlorhydrat löst sich sehr leicht in Wasser, die wäßrige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend.

Beispiel 3.Piperido- ϵ -phenylamyläther,50 Teile Brom- ϵ -phenyläther,

welcher nach der Vorschrift von J. von Braun und A. Steindorff (Ber. 38 [1905], S. 963) erhalten wird, werden mit 35 Teilen Piperidin versetzt. Es tritt spontane Erwärmung ein; beim Abkühlen erstarrt die Masse vollständig. Sie wird in absolutem Alkohol gelöst und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz der Aminoäther als gelbliches Öl abgeschieden, während bromwasserstoffsäures Piperidin in Lösung bleibt. Man äthert aus und fraktioniert im Vakuum. Siedepunkt 172° bei 3 mm.

Der Aminoäther löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid eine ölige Fällung, mit Goldchlorid einen kristallinen Niederschlag. Das Chlorhydrat erhält man am besten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die trockene, ätherische Lösung der Base. Es ist ein flockiger, weißer Niederschlag, Smp. 170° , ist leicht löslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol.

Beispiel 4.

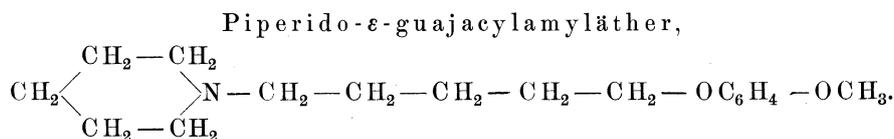


Der als Ausgangsmaterial dienende Brom- γ -guajacylpropyläther wurde nun dargestellt, indem in der Vorschrift für den Brom- γ -phenylpropyläther (Ber. XXIV [1891], S. 2361) das Phenol durch die äquivalente Menge Guajacol ersetzt wurde. Der Brom- γ -guajacylpropyläther ist ein wasserklares Öl vom Siedepunkt 151 bis 152° bei 11 mm Druck.

Der Brom- γ -propylguajacyläther wird in

derselben Weise, wie im Beispiel 2 angegeben, mit Piperidin zur Reaktion gebracht. Der entstandene Piperido- γ -guajacylpropyläther ist ein wasserhelles Öl vom Siedepunkt 170 bis 173° bei 10 mm Druck, das sich in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat (Schmelzpunkt 156 bis 157°) ist leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend.

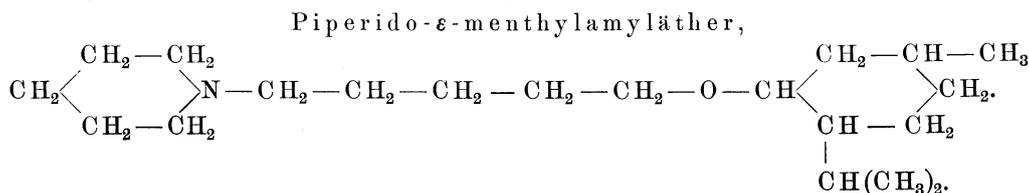
Beispiel 5.



Die Umsetzung erfolgt wie im Beispiel 1, indem an Stelle des Brom- ϵ -phenylamyläthers der Brom- ϵ -guajacylamyläther verwendet wird. Der Piperido- ϵ -guajacylamyläther ist ein Öl, das bei 190° und 5 mm Druck siedet. Das Chlorhydrat schmilzt bei 136° und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Der Brom- ϵ -guajacylamyläther wird analog wie der Brom- ϵ -phenylamyläther aus Dibrompentan, metallischem Natrium und Guajacol erhalten. Er ist ein farbloses Öl, das bei 174° und 8 mm Druck siedet.

Beispiel 6.



Der als Ausgangsmaterial notwendige Brom- ϵ -menthyläther läßt sich auf folgende Weise darstellen:

25 Teile Natrium werden in heißem Xylol unter heftigem Rühren fein verteilt, dann mit

150 Teilen Menthol versetzt und unter Rückflußkühlung zwei Tage unter lebhaftem Rühren gekocht. Die Lösung von Mentholnatrium in Xylol wird vom ungelösten Natrium abgegossen und mit 300 Teilen Pentamethyldibromid

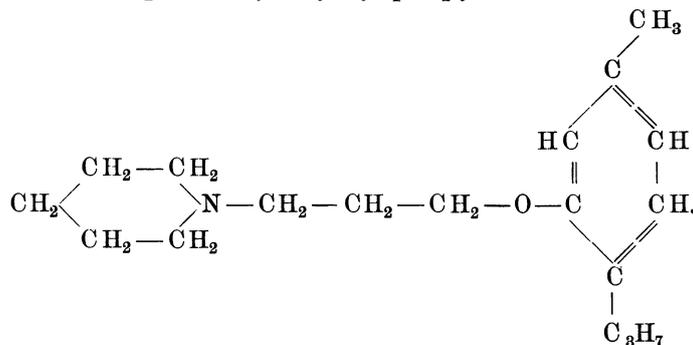
versetzt, worauf zwölf Stunden gekocht wird. Man filtriert alsdann vom abgeschiedenen Bromnatrium ab, destilliert das Xylol ab und fraktioniert den Brom- ϵ -menthylamyläther. Siedepunkt 158 bis 160° bei 8 mm Druck. Der Äther bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem Geruch. Der Brom- ϵ -menthylamyläther wird genau wie in den Beispielen 3 und 4 mit Piperidin umgesetzt.

Der erhaltene Piperido- ϵ -menthylamyl-

äther ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl vom Siedepunkt 170 bis 172° bei 4 mm Druck, das sich leicht in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene ätherische Lösung des Aminoäthers erhalten und bildet eine weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkte 169°; es ist äußerst leicht löslich in Wasser und wirkt tief und andauernd anästhesierend.

Beispiel 7.

Piperido- γ -thymylpropyläther,



Der als Ausgangsmaterial dienende Brom- γ -thymylpropyläther wurde dargestellt nach der Vorschrift des Brom- γ -phenylpropyläthers (Ber. XXIV [1891], S. 2631), indem in der Vorschrift das Phenol durch die äquivalente Menge Thymol ersetzt wurde.

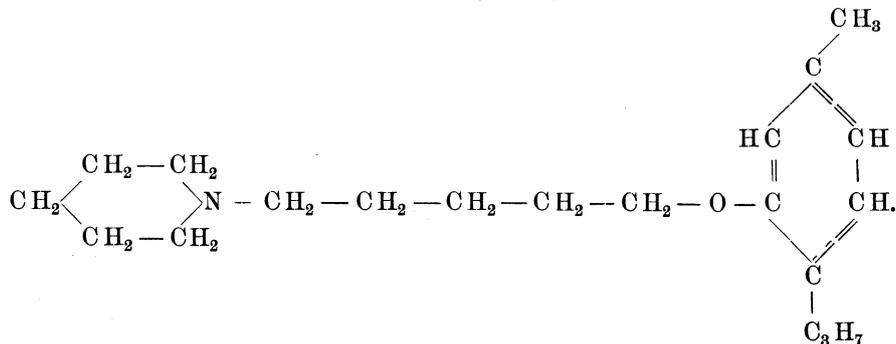
Der Brom- γ -thymylpropyläther ist ein wasserklares Öl vom Siedepunkt 197° bei 6 mm Druck, das sich bei einigem Stehenlassen schwach gelblich färbt.

27 Teile Brom- γ -thymylpropyläther werden

mit 18 Teilen Piperidin zur Reaktion gebracht wie der Brom- γ -propylphenyläther mit Piperidin in Beispiel 2. Der entstehende Piperido- γ -thymylpropyläther ist ein wasserhelles Öl vom Siedepunkt 197° bei 6 mm Druck, das sich leicht in verdünnten Säuren löst. Das Chlorhydrat (weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 158 bis 159°) ist leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend.

Beispiel 8.

Piperido- ϵ -thymylamyläther,



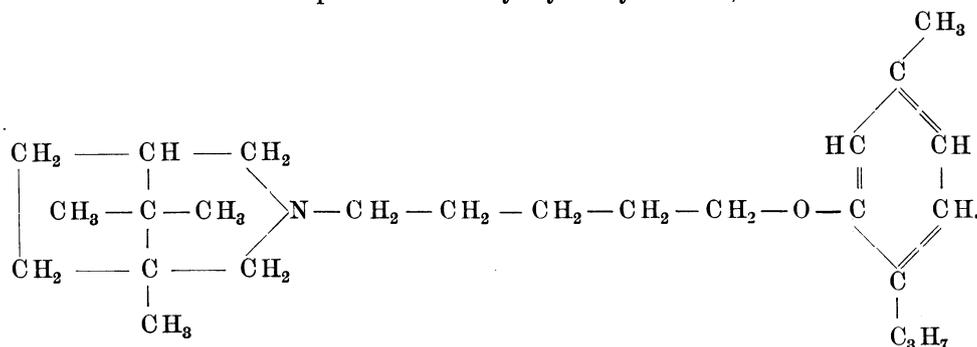
Der als Ausgangsmaterial dienende Brom- ϵ -thymylamyläther wurde dargestellt nach der Vorschrift für die Darstellung des Brom- ϵ -phenylamyläthers (Ber. XXXVIII [1905], S. 963)

unter Ersatz des Phenols durch die äquivalente Menge Thymol. Er bildet ein hellgelb gefärbtes Öl vom Siedepunkt 188 bis 190° bei 6 mm Druck.

30 Teile Brom- ϵ -thymylamyläther werden zur Reaktion gebracht mit 18 Teilen Piperidin wie der Brom- ϵ -phenylamyläther mit Piperidin in Beispiel 3. Der entstehende Piperido- ϵ -thymylamyläther ist ein wasserhelles Öl vom Siedepunkt 200 bis 202° bei 8 mm Druck.

Das Chlorhydrat (weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 99 bis 100°) ist nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und wirkt stark anästhesierend.

Beispiel 9.

Camphidino- ϵ -thymylamyläther,

20 Teile Brom- ϵ -thymylamyläther (beschrieben in Beispiel 8) werden vermischt mit 21 Teilen Camphidin und gelinde erwärmt. Nach wenigen Minuten schmilzt das Camphidin und nach etwa einer Viertelstunde erstarrt die ganze Reaktionsmasse. Das Reaktionsprodukt wird in absolutem Alkohol gelöst und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Als dann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird alsdann mit 100 ccm Salzsäure (1 Teil konzentrierte Salzsäure, 3 Teile Wasser) ausgeschüttelt. Es scheidet sich das in kaltem Wasser, Salzsäure und Äther schwer lösliche Chlorhydrat des Camphidino- ϵ -thymylamyläthers als Kristallmasse ab und wird abgesaugt. Das Chlorhydrat (aus heißem Essigäther umkristallisiert) hat den Schmelzpunkt 122 bis 123°. Das Chlorhydrat ist in heißem

Wasser und heißem Alkohol leicht löslich, die wäßrige Lösung reagiert neutral.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole der allgemeinen Formel



(worin Y ein zweiwertiges oder zwei einwertige Radikale, R Aryl oder substituiertes Aryl, x eine beliebige Zahl bedeutet), darin bestehend, daß man Halogenkohlenwasserstoffalkyläther der allgemeinen Formel



mit sekundären Aminen in Wechselwirkung bringt.

No. 164365. (M. 25186.) KL. 12 o. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen.

Vom 22. März 1904.

Ausgelegt den 11. Mai 1905. — Erteilt den 4. September 1905.

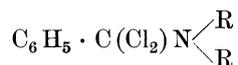
Durch die Arbeiten von Wallach, von Pechmann und Ley sind die Amid- und Imidchloride bekannt geworden und die Art ihrer Zersetzung beim Erhitzen. Es haben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten herausgestellt, je nachdem die Säuren und Amine, aus welchen die

Amidchloride hervorgegangen waren, der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehören. Von Einfluß ist es natürlich auch, ob die Basen primär oder sekundär sind. Acylylverbindungen aus aromatischen Säuren und sekundären Basen sind bis jetzt noch nicht untersucht worden.

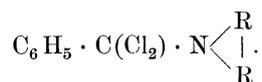
Ebenso ist noch nichts über das Verhalten von Acidylverbindungen primärer und sekundärer Basen gegen Phosphorpentabromid bekannt. Neue Versuche haben für die aus Acidylverbindungen sekundärer Basen hervorgehenden Amidchloride ähnliche Regelmäßigkeiten ergeben, wie sie auch für die Amidchloride aus primären Basen bestehen. Sie zerfallen beim Erhitzen zunächst in Imidchloride und Chloralkyl. Eine weitere Zersetzung des Imidchlorides in Nitril und Chloralkyl findet nur dann statt, wenn der am Stickstoff befindliche Rest aliphatischer Natur, die Ausgangsbasis also eine sekundäre Fettbase war. Bei Benzamiden sekundärer aromatischer Basen werden Imidchloride (wie z. B. $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$) gebildet, die bekanntermaßen nicht weiter abgebaut werden können. Dies gilt für alle Basen mit offenen Ketten. Andere Verhältnisse wären zu erwarten, wenn man Basen mit geschlossener Atomgruppierung verwendet.

Wallach selbst hat schon dahin zielende Versuche angestellt (Liebig's Annalen 237 [1886], S. 254 ff.), doch nur mit solchen Acylverbindungen, welchen niedere Fettsäuren, wie Ameisensäure, zugrunde lagen. Er gelangte dabei aber zu komplizierten und unbeständigen Verbindungen, deren Entstehung er so deutet, daß neben dem Amidchlorid gleichzeitig freies Piperidin wieder zurückgebildet wird. Diese beiden Verbindungen sollen nun aufeinander wirken und die erwähnten Substanzen geben. Die Konstitution der letzteren wirklich aufzuklären, gelang ihm jedoch nicht.

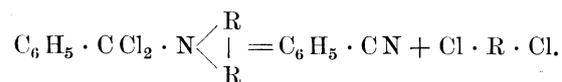
Anders verhalten sich die entsprechenden von aromatischen Säuren abgeleiteten Verbindungen. Man kann annehmen, daß in der Formel



bei den Amidchloriden aus Basen mit geschlossener Atomgruppierung die beiden Alkylreste untereinander verbunden sind,



Es ist dann verständlich, daß die Spaltung dieser Substanzen entweder zu einem Imidchlorid mit einer gechlorten offenen Kette am Stickstoff: $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot R \cdot R \cdot Cl$, oder zu einem offenen Dichlorid führt:



Die hierauf bezüglichen Versuche haben dies bestätigt. Benzoylverbindungen zyklischer

sekundärer Basen, wie Piperidin, Tetrahydrochinolin und dergl., lassen sich durch Phosphorpentachlorid entweder in Imidchloride von angegebener Zusammensetzung überführen, die mit Wasser Benzoylderivate offener, primärer gechlorter Amine und durch Verseifung diese Amine selbst liefern, oder sie gehen in offene Dichloride über. Bei Anwendung von Phosphorpentabromid statt Phosphorpentachlorid erhält man die entsprechenden Bromverbindungen. Aus den in der Regel leicht zugänglichen sekundären zyklischen Basen lassen sich also auf diesem Wege die so reaktionsfähigen, für viele synthetische Zwecke verwendbaren und bis jetzt so schwer zugänglichen Aminohalogen- oder Dihalogenverbindungen mit offener Atomgruppierung gewinnen.

Die durch die angeführten Reaktionen erhältlichen Körper sollen unter anderem dazu dienen, eine Reihe von hydroaromatischen Substanzen darzustellen, welche als Riechstoffe Verwendung finden können. Weiter sollen z. B. Verbindungen hergestellt werden, die sich durch ihre physiologische Wirkung auszeichnen. Hier sei nur das Hexamethyldiamin genannt, welches in dieser Beziehung bekanntlich dem Piperazin und Urotropin ähnlich ist. Man erhält es leicht aus der Verbindung

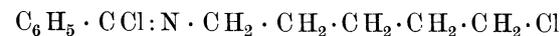


durch Reduktion und Verseifung. Man kann also, wie ersichtlich, zu Körpern verschiedener Art gelangen, deren Verwendbarkeit nicht nur auf ein einzelnes Gebiet beschränkt ist, sondern die zu allerlei Zwecken dienen können.

Beispiel 1.

Piperidin.

Das für die Versuche anzuwendende Benzoylpiperidin wird am besten durch Destillation im Vakuum gereinigt (J. von Braun, Ber. d. D. chem. Ges. 36, 1903, S. 3524). Es reagiert mit Phosphorpentachlorid bei etwa 125° unter starkem Aufschäumen. Je nach den Versuchsbedingungen läßt sich aus der Reaktionsmasse das Imidchlorid



und daraus das Amid



(Benzoyl-ε-chloramylamin) oder auch Benzonitril und Dichlorpentan



isolieren.

a) Spaltung in ϵ -Chloramylamin.

Wird die durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid bei 125° entstehende braun gefärbte, klare Flüssigkeit im Ölbad oder über freier Flamme am Rückflußkühler erhitzt, so bleibt die Spaltung des Amidchlorides fast ausschließlich bei der Bildung des gechlorten Imidchlorides stehen. Man kühlt nach 1/4 stündigem Sieden ab, gibt Eiswasser zu, neutralisiert nach dem Verschwinden des Geruches von Phosphoroxychlorid und bläst Wasserdampf durch. Das Destillat enthält dann nur wenige Tropfen eines Öles von benzonitrilartigem Geruch. Der Rückstand enthält ein braunes Öl, welches bei Zimmertemperatur, schneller in Eis, zu einem festen Körper erstarrt. Dieser wird durch Abpressen auf Ton von beigemengtem Öl befreit, mit Petroläther durchgeknetet und zur Reinigung im Vakuum destilliert. Bei 210 bis 220° (12 mm) destilliert ein hellgelbes Öl über, welches alsbald erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Ätherpetroläther oder durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser kann es ganz rein erhalten werden. Ausbeute 50 bis 60 pCt der Theorie.

Das Benzoyl- ϵ -chloramylamin schmilzt bei 66° C, löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol, etwas schwerer in Äther, sehr schwer in heißem, gar nicht in kaltem Petroläther. Zur Überführung in das bereits bekannte, auf umständlichem Wege von Gabriel (Ber. d. D. chem. Ges. 25, 1892, S. 421) bereitete ϵ -Chloramylamin $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ wird die Benzoylverbindung 2 bis 3 Stunden mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 160 bis 170° C erhitzt. Man filtriert von der gebildeten Benzoesäure ab, dampft ein, nimmt mit wenig Wasser aus, äthert die etwas gefärbte saure Lösung aus, dampft wieder ein und streicht das zurückbleibende Chlorhydrat des Chloramylamins auf Ton. Zur Reinigung löst man in Alkohol und fällt mit Äther. Das Amin zeigt alle von Gabriel (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften.

b) Spaltung in Benzonitril und Dichlorpentan.

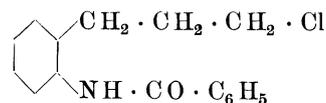
Man destilliert die aus Benzoylpiperidin und Phosphor-pentachlorid entstandene Flüssigkeit direkt in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben. Zuerst geht Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur allmählich, und es destilliert das meiste gegen 170 bis 185° als wasserhelle Flüssigkeit. Das Destillat wird von Phosphoroxychlorid durch Schütteln mit Wasser befreit. Zur Reindarstellung des Dichlorpentans muß das Benzonitril verseift werden, da eine Trennung der beiden Körper durch Destillation nicht möglich

ist. Die Verseifung geschieht mit konzentrierter Salzsäure durch dreistündiges Erhitzen auf 120°. Die mit Wasserdampf behandelte Reaktionsmasse liefert ein Destillat, das in Äther aufgenommen und mit Natronlauge gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das reine Dichlorpenta zurück. Es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 177 bis 178°, im Vakuum unter 21 mm Druck bei 79 bis 80°. Es besitzt einen nicht unangenehmen amygartigen und zugleich an Äthylenchlorid erinnernden Geruch. Die Ausbeute aus 100 g Benzoylpiperidin betrug 43 g, was einer Überführung von 45 g Piperidin in 43 g Dichlorpenta entspricht.

Beispiel 2.

Benzoyltetrahydrochinolin.

100 g Benzoyltetrahydrochinolin vom Schmp. 78° werden in einem geräumigen Kolben mit 95 g Phosphor-pentachlorid versetzt und im Ölbad 3/4 Stunden auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man das etwa dreifache Volumen Eiswasser zu, erwärmt nach dem Zerstören des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbad und setzt das gleiche Volumen 90 prozentigen Alkohol zu. Beim Erkalten erfüllt sich die braun gefärbte alkoholische wäßrige Lösung mit einem Kristallbrei der neuen Benzoylverbindung, die durch scharfes Absaugen von nicht ausgefallten öligen Produkten befreit wird. Die Ausbeute an dem etwas grünlich gefärbten Rohprodukt beträgt 40 bis 50 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um. Die so erhaltene Verbindung



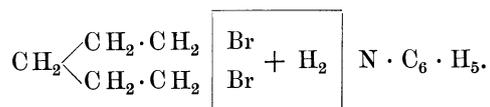
ist ein Benzanilid mit orthoständiger γ -Chlorpropylgruppe und stellt in reinem Zustande eine schneeweiße, in organischen Lösungsmitteln (außer in kaltem Alkohol) leicht lösliche Kristallmasse vom Schmp. 107° dar.

Beispiel 3.

Dibrompenta aus Benzoylpiperidin.

100 g Benzoylpiperidin werden in einem Destillierkolben mit 225 g Phosphor-pentabromid versetzt und mit freier Flamme schwach erwärmt. Die Reaktion tritt bedeutend schneller ein als beim Phosphor-pentachlorid, und man erhält eine homogene braune Flüssigkeit, welche

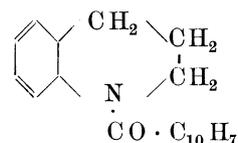
zweckmäßig nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern im Vakuum destilliert wird. Bei 12 mm Druck beginnt die Flüssigkeit bei 72° zu sieden und geht kontinuierlich bis etwa 120° über. Zum Schlusse schlägt sich am Halse und im Kühlrohre des Destillierkölbchens ein fester gelblicher Körper in geringer Menge nieder. Sobald keine Flüssigkeit mehr übergeht, unterbricht man die Destillation und gießt das Destillat, dessen Menge 265 bis 270 g beträgt, in Eiswasser, wodurch das aus dem Phosphor-pentabromid gebildete Phosphoroxylbromid zerstört wird. Das zurückbleibende schwach gelb gefärbte Öl wird mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Äther befreit. Es zeigt intensiven Geruch nach Benzonnitril und dem bereits bekannten, äußerst schwer zugänglichen 1·5-Dibrompentan. Erwärmt man es beispielsweise auf dem Wasserbade mit Anilin, so tritt sehr schnell eine Reaktion ein, welche zur Bildung des bei 258° siedenden N-Phenylpiperidins führt.



Zur Isolierung des reinen Dibrompentans kann man das Gemenge mit Bromwasserstoff verseifen und das Dibromid von der Benzoesäure abdestillieren. Es siedet bei 14 mm Druck zwischen 104 bis 105° vollkommen unzersetzt über. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl und weicht in seinen Eigenschaften nicht unbedeutend von dem bislang als Dibrompentan beschriebenen Präparate ab. Während das aus Pentamethyldiamin dargestellte Produkt (Journ. f. prakt. Chem. 39, 543) bei 208 bis 214° ohne Zersetzung siedet, liegt der Siedepunkt des aus Piperidin gewonnenen Präparates bei gewöhnlichem Druck bei 223 bis 224°, wobei jedoch eine geringe Zersetzung stattzufinden scheint. Der Unterschied ist ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß das aus Pentamethyldiamin (erhalten aus $(\text{CH}_2)_3\text{Br}_2$ mit Cyankalium und Reduktion) dargestellte Dibromid etwas Tetramethyldibromid $(\text{CH}_2)_4\text{Br}_2$ beigemischt enthält, was schon vor Jahren Perkin (Ber. d. D. chem. Ges. 26 [1893], 2246) infolge der weiteren merkwürdigen Umsetzungen dieses Pentamethyldibromids vermutet hat. Daß das aus Piperidin dargestellte Präparat einheitlich und rein ist, folgt unter anderem aus seiner glatten und quantitativen Rückverwandlung in Piperidinderivate, z. B. in das bei 258° siedende N-Phenylpiperidin. Diese Umwandlung geschieht, wie erwähnt, schon beim Erwärmen des Bromids mit Anilin auf dem Wasserbade.

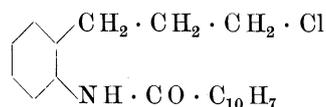
Beispiel 4.

Naphthoyltetrahydrochinolin.

Das α -Naphthoyltetrahydrochinolin

entsteht analog der Benzoylverbindung glatt, wenn man Tetrahydrochinolin mit Naphthoesäurechlorid in alkalisch wäßriger Lösung schüttelt. Es scheidet sich als ein allmählich erstarrendes Öl ab, welches zur Reinigung mit verdünnter Säure, dann mit verdünntem Alkali zerrieben, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristalliert wird. Es schmilzt bei 115°, ist in Alkohol und Äther leicht, in Petroläther weniger leicht löslich.

Beim Zusammenmischen mit der molekularen Menge Phosphor-pentachlorid tritt bei 125° eine merkliche Einwirkung ein. Man erwärmt $\frac{3}{4}$ Stunden auf 160°, kühlt dann ab und setzt Eiswasser zu. Nach der Zerstörung des gebildeten Phosphoroxylchlorides hinterbleibt ein braunes Öl, welches den neuen gechlorten Körper



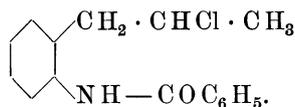
enthält und allmählich fest wird. Zur Isolierung des reinen Naphthanilids wird das Rohprodukt, welches sich leicht in Alkohol, schwer in Äther, gar nicht in Petroläther löst, mit heißem Äther so lange ausgezogen, bis es fast ganz in Lösung gegangen ist, die ätherische Lösung konzentriert und mit Petroläther versetzt. Das ausgeschiedene Pulver wird abgesaugt, mit Äther-Petroläther ausgewaschen und zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Ligroin gefällt. Es scheidet sich als schwach rötlich gefärbtes Kristallpulver aus, welches nach dem Trocknen bei 132 bis 133° schmilzt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt.

Beispiel 5.

Benzoyl-2-Methyldihydroindol.

Molekulare Mengen trockenes Benzoyl-2-methyldihydroindol (vergl. Bamberger & Sternitzki, Ber. d. D. chem. Ges. 26, 1893, S. 1303) und Phosphor-pentachlorid werden auf 140° erhitzt. Hierbei beginnt eine heftige Reaktion, wodurch das gebildete Phosphoroxylchlorid ins Sieden kommt. Man erwärmt dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150 bis 160°. Zu der so gebildeten braunen Flüssigkeit setzt man

nach dem Abkühlen Eiswasser, wodurch ein zähes braunes Öl abgeschieden wird, die aus dem ursprünglich entstandenen Imidchlorid gebildete Benzoylverbindung



Man behandelt dieses Öl mehrere Male mit verdünntem Aceton, welches den größten Teil der Verunreinigungen aufnimmt. Das Öl verwandelt sich dabei in einen festen Körper. Diesen löst man in der Wärme in Alkohol, setzt das gleiche Volumen heißes Wasser zu und läßt erkalten. Das β -Chlorpropylbenzanilid scheidet sich dann als schwach graubraunes kristallinisches Pulver ab, welches noch mehrere

Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Es bildet schließlich lange, glänzende, sehr dünne Nadeln, welche bei 130 bis 131° schmelzen. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 pCt der Theorie.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Dihalogenverbindungen und von Imidchloriden bzw. den durch Einwirkung von Wasser daraus entstehenden Acylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzoyl- oder andere aromatische Acidylverbindungen von sekundären zyklischen Basen mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt.

Nähere Angaben über die interessante Reaktion machte der Entdecker derselben J. v. Braun, Ber. 37, 2812, 2915.

No. 168728. (M. 25239.) KL. 12 o. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen.

Zusatz zum Patente 164365 vom 22. März 1904.

Vom 31. März 1904.

Ausgelegt den 2. November 1905. — Erteilt den 29. Januar 1906.

Gemäß Patent 164365 werden sekundäre Basen mit geschlossener Atomgruppierung in Aminohalogen- oder in Dihalogenverbindungen mit offener Atomgruppierung umgewandelt. In der zugehörigen Patentschrift ist schon erwähnt, daß die Amidchloride aus aromatischen Säuren und sekundären Basen beim Erhitzen zunächst in Imidchloride und Chloralkyle zerfallen. Eine weitere Zersetzung der Imidchloride in Nitrile und Chloralkyl findet nur dann statt, wenn der am Stickstoff befindliche Rest aliphatischer Natur ist, das Ausgangsmaterial also eine Base der Fettreihe war. Einen solchen Fall beschreibt von Pechmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33 [1900] S. 612). Diese Reaktionen sind sehr geeignet, sekundäre Amine in die entsprechenden primären umzuwandeln und gleichzeitig Alkylchloride zu gewinnen. Dies gilt aber, wie erwähnt, nur von Acidylverbindungen mit aromatischen Säureresten. Die der aliphatischen Reihe angehörigen Verbindungen verhalten sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber ganz anders und geben komplizierte Derivate, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte (Wallach, Annalen d. Chemie, 214, S. 234 ff.).

Beispiel 1.

Dimethylbenzamid $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ beginnt bei 110° C mit Phosphorpentachlorid
Friedlaender. VIII.

stürmisch zu reagieren, nachdem schon etwas früher eine schwache Reaktion eingesetzt hat. Die Masse kommt ins Schäumen und es bildet sich Phosphoroxychlorid, welches zu sieden beginnt. Schon bei dieser Temperatur findet ein Zerfall des primär unzweifelhaft entstandenen Amidchlorides $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ statt. Um diesen aber vollständig herbeizuführen, erwärmt man noch 2 Stunden auf 115 bis 120° C. Dabei entweicht mit grün gesäumter Flamme brennendes Chlormethyl und das Reaktionsprodukt stellt zum Schlusse wesentlich ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Methylbenzimidchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3)$ dar. Unterwirft man es der Destillation im Vakuum, so geht zuerst Phosphoroxychlorid und dann unter einem Druck von 10 mm bei etwa 80 bis 105° das Imidchlorid über. Dieses liefert mit Wasser Monomethylbenzamid. Die reine Verbindung schmilzt bei 75° C. Sie ist in verdünnten Säuren und in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkalien und läßt sich im Vakuum leicht destillieren. Ihr Siedepunkt liegt unter 11 mm Druck bei 167° C. Die Ausbeute beträgt 70 bis 75 pCt der Theorie.

Ein vollständiger Zerfall des Dimethylbenzamidchlorides unter Bildung von Benzonitril läßt sich leicht erzielen, wenn man etwa 6 Stunden lang im auf 170 bis 180° erhitzten Ölbad erwärmt. Die auf Eis ge-

gossene, mit Natronlauge neutralisierte Reaktionsmasse gibt beim Behandeln mit Wasserdampf reines Benzotrinitril. Im Rückstande befindet sich eine nicht unbedeutliche Menge Kyaphenin vom Schmelzpunkt 234°C , welches sich bekanntermaßen leicht aus Benzotrinitril bildet. Die Ausbeute an diesen beiden Körpern zusammen beträgt etwa 80 pCt der Theorie.

Beispiel 2.

Auf ganz gleiche Weise erhält man aus dem Diäthylbenzamid das Äthylbenzamid vom Schmelzpunkte 62 bis 63° neben Äthylchlorid. Die Ausbeute an primärem Amid ist ungefähr 75 bis 80 pCt der berechneten Menge.

Beispiel 3.

Die Benzoylverbindung des Methylanilins reagiert mit Phosphorpentachlorid erst oberhalb 120° . Um die Einwirkung vollständig zu machen, erwärmt man langsam bis auf 150°C , bis das Pentachlorid ganz in Lösung gegangen ist, und hält es noch eine halbe Stunde bei 150 bis 160° . Gießt man die braun gefärbte Flüssigkeit in Eiswasser und behandelt mit Wasserdampf, so geht keine Spur Benzotrinitril über. Der Rückstand enthält eine feste, bröcklige Masse, die nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt von Benzanilid zeigt.

Beispiel 4.

Die Benzoylverbindung des Benzylanilins entsteht am besten nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren. Sie schmilzt bei 102° und läßt sich weder bei gewöhnlichem Druck noch im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf diese Verbindung beginnt bei 120°C . Nachdem 5 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt worden ist, gießt man in Wasser, stumpft den größten Teil der Säure ab und destilliert mit Wasserdampf. Das Destillat enthält reines Benzylchlorid vom Siedepunkt 172 bis 174° in einer Ausbeute von 80 pCt. Der Rückstand besteht wie im vorigen Beispiele aus Benzanilid.

Beispiel 5.

Brombenzoyldimethylamin stellt man aus p-Brombenzoylchlorid und Dimethylamin dar. Es stellt aus Äther umkristallisiert schöne Kristalle vom Schmelzpunkte 72° dar.

Bringt man es mit Phosphortrichlorid (1 Molek.) zusammen, so beginnt bei 110 bis 115° eine heftige Reaktion unter Aufschäumen

der Masse. Erwärmt man mehrere Stunden auf 170°C , so findet ziemlich vollständige Spaltung in Chlormethyl und p-Brombenzotrinitril statt. Man gießt nach dem Erkalten auf Eis, neutralisiert mit KOH und bläst Wasserdampf durch. Das Nitril geht als weiße, angenehm riechende Masse über, die schon im Kühler zu weißen Kristallen erstarrt, welche ohne Umkristallisieren gleich den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Beispiel 6.

Das Dimethyl- α -naphthoesäureamid erhält man leicht, wenn man α -Naphthoesäurechlorid in der Kälte mit einer alkalischen Lösung von Dimethylamin schüttelt. Man nimmt das ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet mit Pottasche, verdunstet den Äther und destilliert im Vakuum. Das Amid geht unter 15 mm Druck bei 207 bis 208° als farbloses, geruchloses, sehr dickflüssiges Öl über, welches allmählich zu Kristallen erstarrt, die bei 62° schmelzen.

Mischt man es mit Phosphorpentachlorid (1 Molek.) und erwärmt im Ölbad, so beginnt bei etwa 120° eine schwache Reaktion, die erst gegen 150° energisch wird. Die Masse schäumt auf, das Phosphorpentachlorid löst sich auf, es entweicht Chlormethyl, und das gebildete Phosphoroxychlorid kommt ins Sieden. Man erwärmt noch einige Stunden auf 180 bis 190° und läßt erkalten. Das gelbbraune Öl wird mit Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mit Kalilauge neutralisiert, wobei sich ein krümeliger, grauer, auf dem Wasserbade zu einem Öle schmelzender Körper absetzt. Wird nunmehr mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich der Körper vollständig als farbloses Öl, welches in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Es zeigt den Schmelzpunkt (37°) und den Siedepunkt (296°) von α -Naphthoesäurenitril. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 164365 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Imidchloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Halogenalkylen neben aromatischen Nitrilen oder Imidchloriden oder der daraus durch Einwirkung von Wasser entstehenden Acylverbindungen primärer Amine an Stelle von aromatischen Acylverbindungen sekundärer zyklischer Basen die aromatischen Acylverbindungen sekundärer Amine, deren organische Radikale nicht aufeinander verbunden sind, mit Phosphorpentahalogeniden erhitzt.

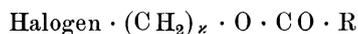
No. 192035. (M. 30603.) KL. 12 o. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Karbonsäurehalogenalkylestern durch Umsetzung der Salze von Karbonsäuren mit Dihalogeniden.

Vom 16. September 1906.

Ausgelegt den 11. Juli 1907. — Erteilt den 14. Oktober 1907.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Halogenestern der allgemeinen Formel



und besteht in der Wechselwirkung von Salzen von Karbonsäuren der allgemeinen Formel



mit Dihalogenderivaten der allgemeinen Formel



In diesen Formeln bedeutet x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nicht-substituierten Kohlenwasserstoffrest.

Es ist bereits versucht worden, Dihalogenverbindungen mit den Salzen von Karbonsäuren umzusetzen, die betreffenden Versuche haben jedoch zu anderen Resultaten geführt. So erhält man aus Äthylendibromid mit Kaliumacetat je nach den Bedingungen der Reaktion entweder Äthylenglykolmonoacetat oder Äthylenglykoldiacetat, nicht aber Bromäthylenessigsäureester (Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., Band 1, S. 413, Z. 9 ff. und Z. 16 ff.). Nur aus ungesättigten Halogenderivaten gelang bisher eine Umsetzung zu Halogenestern (Beilstein, Bd. 1, S. 412, Z. 3/4 und 8/9). Diese Ester können jedoch zum Vergleich nicht herangezogen werden, da bei ihnen eine Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung ungesättigter Verbindungen oder im Sinne der Reaktion bei Äthylenbromid ausgeschlossen war.

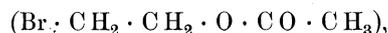
Bei der Umsetzung gleicher Moleküle von Äthylenbromid und Kaliumacetat in wässrigem Alkohol zu Glykolbromhydrin ($\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) wurde gelegentlich auch der entsprechende Essigester in ganz kleinen Mengen erhalten, ohne daß irgendwelche Angaben über ein bestimmtes Verfahren zur gewerblichen Darstellung gemacht wurden (Annalen 177, S. 46, Z. 6/7).

Gegenüber allen diesen unsicheren bzw. auf einen anderen Gegenstand sich beziehenden Angaben liefert das vorliegende Verfahren die

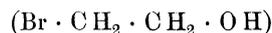
neuen Halogenester in guten Ausbeuten und auf einem technisch mit Sicherheit gangbaren Wege.

Wesentlich für das Gelingen des vorliegenden Verfahrens ist, daß man ohne Lösungsmittel unter Ausschluß von Wasser bei Temperaturen über 100° die Reaktion dergestalt vor sich gehen läßt, daß die Dihalogenverbindungen in Überschuß sind. Hierzu sei noch folgendes bemerkt:

Arbeitet man mit einem Lösungsmittel, so geht die Reaktion viel schlechter als ohne Lösungsmittel. Enthält das Lösungsmittel Wasser, oder wendet man die Komponenten in nicht trockenem Zustande an, so tritt eine mehr oder minder weitgehende Verseifung ein. Daher wird z. B. nach der Vorschrift Annalen 177, S. 46, wie oben gesagt, nicht das Glykolbromacetin



sondern Glykolbromhydrin



erhalten.

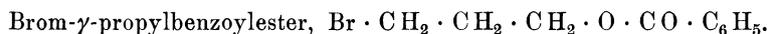
Ein Erhitzen auf Temperaturen von über 100° ist notwendig, da sonst die Reaktion nicht eintritt. Die Temperatur, bei der die Reaktion am raschesten verläuft, ist 150 bis 180° ; aber schon von Temperaturen über 100° an erfolgt, wenn auch langsamer, Umsetzung.

Zur Ausführung der Umsetzung ist theoretisch nötig 1 Molekül Dihalogenverbindung auf 1 Molekül Salz der Karbonsäure. Nimmt man weniger Halogenverbindung, so bildet sich weniger halogenfreier Ester der Formel



(vergl. Annalen 173, S. 117). Es empfiehlt sich, einen Überschuß der Dihalogenverbindungen, also mehr als 1 Molekül anzuwenden, da dann in guter Ausbeute die gewünschten Halogenester entstehen.

Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Substanzen sollen als Zwischenprodukte zur Darstellung von medizinischen und anderen Präparaten dienen.

Beispiel 1.

200 Teile Trimethylenbromid werden mit 50 Teilen fein gepulvertem benzoesaurem

Natrium vermischt und 3 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach

dem Erkalten mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung geringer Mengen nicht umgesetzten benzoesauren Natriums mit Alkali ausgeschüttelt.

Das Öl wird über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert.

Der Brom- γ -propylbenzoyl-ester ist ein farbloses Öl vom Siedepunkt 147 bis 149° bei 6 mm Druck, das sich beim Stehenlassen wenig gelb färbt. Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Beispiel 2.

Brom- ϵ -amylbenzoyl-ester, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

100 Teile Pentamethylenbromid werden mit 25 Teilen fein gepulvertem benzoesaurem Natrium 4 Stunden auf 180° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Das getrocknete Öl wird fraktioniert.

Der Brom- ϵ -amylbenzoyl-ester ist ein schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedepunkt 185 bis 187° bei 5 mm Druck. Der Ester ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Beispiel 3.

Brom- ϵ -amyl-*p*-nitrobenzoyl-ester, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (p).

100 Teile Dibrompentan werden mit 25 Teilen *p*-nitrobenzoesaurem Natrium 3 Stunden im Ölbad auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Öl in Petroläther aufgenommen und von Bromnatrium abgesaugt. Die Petrolätherlösung wird getrocknet, abdestilliert und der Rückstand vom überschüssigen Dibrompentan

durch Fraktionierung im Vakuum befreit. Der zurückbleibende Brom- ϵ -amyl-*p*-nitrobenzoyl-ester wird aus Petroläther umkristallisiert und bildet schwachgrünlich gefärbte Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 45 bis 46°. Diese sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Beispiel 4.

Brom- ϵ -amylsalizylsäureester, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ (o).

100 Teile Dibrompentan werden mit 25 Teilen salizylsaurem Natrium 3 bis 4 Stunden unter gutem Umrühren auf 150 bis 160° erwärmt. Von abgeschiedenem Bromnatrium wird abgesaugt und das Öl fraktioniert. Bei 4 mm Druck und 95 bis 100° geht das überschüssig

angewandte Dibrompentan über, während der Brom- ϵ -amylsalizylsäureester bei 3 mm Druck und 193° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien, wie Alkohol, Äther usw.

Beispiel 5.

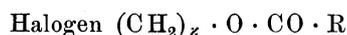
Brom- ϵ -amylanissäureester, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ (p).

Wird analog wie der Salizylsäureester aus 100 Teilen Dibrompentan und 20 Teilen anissaurem Natrium erhalten. Der Ester siedet

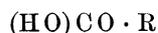
bei 3 mm Druck und 215 bis 217° und bildet ein in Wasser unlösliches, in organischen Solventien, wie Alkohol, leicht lösliches Öl.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffhalogenalkylestern der allgemeinen Formel



(worin x eine beliebige Zahl und R einen substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet) durch Umsetzung der Salze von Kohlenwasserstoffhalogenalkylestern der allgemeinen Formel



mit Dihalogeniden der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe ohne Lösungsmittel und unter Ausschluß von Wasser bei Temperaturen über 100° derart in Wechselwirkung bringt, daß die Dihalogenverbindungen im Überschuß vorhanden sind.

PATENTANMELDUNG M. 24275. KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylthio- und -iminobarbitursäuren.*Zusatz zum Patent 146496.*

Vom 19. Oktober 1903.

Ausgelegt den 30. März 1905.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch D. R. P. 146496 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C C · Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalonsäureestern und Harnstoff, darin bestehend, daß

man zwecks Darstellung von Dialkylthio- und -iminobarbitursäuren an Stelle von Harnstoff Thioharnstoff bzw. Guanidin auf Dialkylmalonsäureester in Gegenwart von Metallalkoholaten einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG M. 24382. KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylthio- und -iminobarbitursäuren.*Zusatz zur Anmeldung M. 24275.*

Vom 4. November 1903.

Ausgelegt den 29. Juni 1905.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Anmerkung M. 24275 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C C · Dialkylthio- und -iminobarbitursäuren, darin bestehend, daß man bei der Kondensation

von Dialkylmalonsäureestern mit Guanidin und Thioharnstoff an Stelle der Metallalkoholate die freien Alkalimetalle oder deren Amide verwendet.

PATENTANMELDUNG M. 26510. KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkyliminobarbitursäuren.*Zusatz zur Anmeldung M. 24275.*

Vom 30. November 1904.

Ausgelegt den 3. Mai 1905.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Anmerkung M. 24275 geschützten Verfahrens zur Darstellung der C C · Dialkyliminobarbitursäuren, darin be-

stehend, daß man hier das Guanidin ohne Zusatz eines Kondensationsmittels mit Dialkylmalonsäureestern erhitzt.

No. 182764. (M. 27481.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4·6-dioxypyrimidinen.*Zusatz zum Patente 146949 vom 27. Februar 1903.*

Vom 13. Mai 1905.

Ausgelegt den 25. Januar 1906. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Durch das Hauptpatent 146949 ist ein Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht,

daß man Dialkylmalonylchloride auf Harnstoff einwirken läßt. Es hat sich nun gezeigt, daß die Dialkylmalonylchloride auch mit Thioharn-

stoff reagieren, wobei die 5-Dialkyl-2-thio-4·6-dioxypyrimidine gebildet werden, die bereits aus Thioharnstoff und Dialkylmalonestern in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhalten wurden (Annalen, Band 335 [1904] S. 350). Daß die Reaktion glatt und ohne Nebenprodukte verlaufen würde, war um so weniger zu erwarten, als die Pyrimidinbildung hier unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure vor sich geht. Da, wie im Patent 165649 gezeigt ist, Thiobarbitursäuren durch Einwirkung von Mineralsäuren leicht entschweifelt werden, so hätte auch in dem vorliegenden Falle, wo sowohl Halogenwasserstoffsäure als auch die Dialkylthiodioxypyrimidine in statu nascendi zusammentreffen, eine Entschweifung stattfinden können.

Beispiel 1.

7,6 kg Thioharnstoff werden mit 19,7 kg Diäthylmalonylchlorid 15 Stunden auf 100° C erhitzt. Die gelb gefärbte zähe Masse wird in verdünntem Ammoniak gelöst, von Verunreinigungen durch Filtration befreit und aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure das 5-Diäthyl-2-thio-4·6-dioxypyrimidin gefällt.

Löst man dieses in Natronlauge und gibt Kaliumpermanganatlösung hinzu, so tritt schon in der Kälte rasche Oxydation ein. Wenn die

Rotfärbung nicht mehr rasch verschwindet, wird vom Braunstein abfiltriert und durch Ansäuern des Filtrates die Diäthylbarbitursäure erhalten.

Beispiel 2.

7,6 kg Thioharnstoff werden mit 22,5 kg Dipropylmalonylchlorid 15 Stunden auf 100° C erhitzt. Durch Lösen in Ammoniak und Fällung mit Essigsäure wird das 5-Dipropyl-2-thio-4·6-dioxypyrimidin als gelbliche, in Wasser schwer lösliche Kristallmasse erhalten.

Durch einstündiges Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 wird es zu Dipropylbarbitursäure oxydiert, welche nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol bei 145° C (korr.) schmilzt, wie von Fischer und Dilthey (Annalen d. Chem. Band 35 [1904] S. 334 und ff.) angegeben ist.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 146949 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalonylchloriden und Harnstoff, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4·6-dioxypyrimidinen den Harnstoff durch Thioharnstoff ersetzt.

No. 170586. (M. 27525.) Kl. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.

Zusatz zum Patente 158591 vom 16. September 1903.

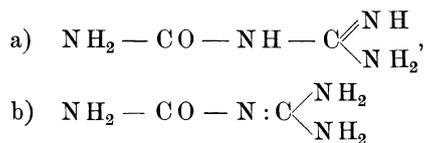
Vom 20. Mai 1905.

Ausgelegt den 2. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Im Patent 158591 ist gezeigt, daß man durch Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern, Acetessigestern, Cyanessigestern und deren Substitutionsprodukten zu neuen Pyrimidinderivaten gelangt. Es wurde nun gefunden, daß man in ganz analoger Weise zu Pyrimidinderivaten gelangt, wenn man an Stelle von Dicyandiamid den aus ihm mittelst Säuren leicht zu gewinnenden Guanylharnstoff mit Malonestern, Cyanessigestern, Malonitril und Malonylhaloiden oder deren Monoalkylderivaten kondensiert.

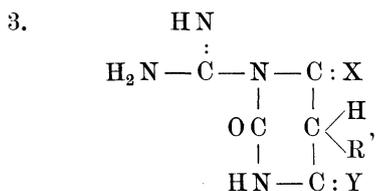
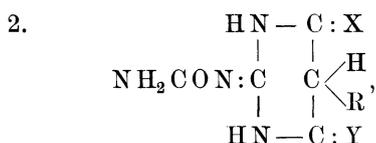
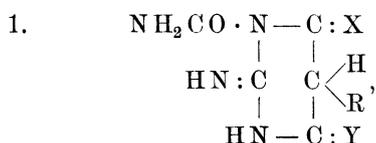
Die entstehenden Kondensationsprodukte sind nicht einheitlicher Natur, sie sind aber sämtlich dadurch gekennzeichnet, daß sie durch verseifende Mittel leicht und vollständig in die entsprechenden Trioxypyrimidine (Barbitursäuren) übergehen. Daß die bei vorliegender Kondensation entstehenden Produkte

nicht einheitliche Körper sind, ist allem Anschein nach darauf zurückzuführen, daß der Guanylharnstoff in zwei tautomeren Formen:



reagiert, und außerdem die Form a) teils mit dem Guanylfügel, teils mit dem Harnstofffügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, und zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente.

Es entstehen so vermutlich Gemische nachfolgender drei typischen Substanzen:



worin bedeutet R Wasserstoff oder Alkyl, X und Y entweder Sauerstoff oder Imid oder Imid und Sauerstoff. Von den beiden oben-erwähnten Formeln des Guanylharnstoffes kann Formel a) die Kondensationsprodukte 1 und 3, Formel b) das Kondensationsprodukt 2 liefern.

Beispiel 1.

Guanylharnstoff und Cyanessigester.

20 Teile salzsaurer Guanylharnstoff werden mit 4,6 Teilen Natrium, gelöst in 100 Teilen Alkohol, $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt und das Filtrat vom Kochsalz mit 12 Teilen Cyanessigester 4 Stunden auf 105 bis 108° erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt.

Das Kondensationsprodukt fällt gelb aus und wird erst nach längerem Stehen filtrierbar; es löst sich in Alkalien und starken Säuren, sowie in heißem Wasser. Es kristallisiert schwierig und färbt sich beim Aufbewahren leicht braun, liefert keinen charakteristisch gefärbten Nitrosokörper und zersetzt sich allmählich bei hoher Temperatur.

Beispiel 2.

Guanylharnstoff und Monoäthylmalonester.

20 Teile salzsaurer Guanylharnstoff werden mit einer Lösung von 6,9 Teilen Natrium in 180 Teilen Alkohol geschüttelt, vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat mit 18,8 Teilen Monoäthylmalonester 4 Stunden auf 105 bis 108° erhitzt. Das abgeschiedene Salz wird abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Kondensationsprodukt löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, auch in heißem Wasser ist es löslich; unlöslich ist es in Alkohol und Äther und zersetzt sich allmählich oberhalb 300°.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158591 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Pyrimidinderivaten, darin bestehend, daß man an Stelle von Dicyandiamid hier Guanylharnstoff mit Malonester, Malonylhaloid, Cyanessigester oder Malonitril oder den Monoalkyl-derivaten dieser Körper bei Gegenwart alkalischer Mittel kondensiert.

No. 180119. (M. 27527.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.

Zusatz zum Patente 158591 vom 16. September 1903.)*

Vom 20. Oktober 1904.

Ausgelegt den 17. September 1906 — Erteilt den 3. Dezember 1906.

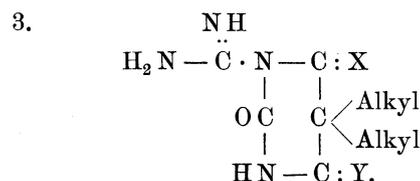
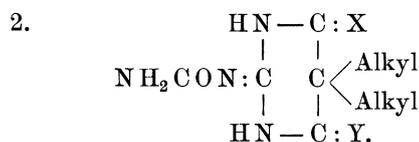
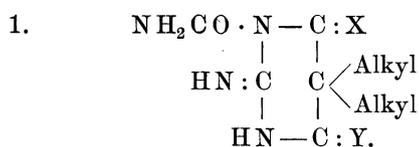
Im Patent 158591 ist gezeigt, daß man Cyanderivate des Pyrimidins erhält, wenn man Dicyandiamid mit Malonestern, Cyanessigestern und ähnlichen Verbindungen, besonders den Alkylderivaten obiger Ester mit Hilfe alkalischer Mittel kondensiert. Es hat sich nun

gezeigt, daß man in ganz analoger Weise zu Pyrimidinderivaten gelangt, wenn man an Stelle des Dicyandiamides den aus diesem mittelst Säuren leicht zu gewinnenden Guanylharnstoff mit Dialkylcyanessigester, Dialkylmalonitril oder Dialkylmalonylhaloid kondensiert.

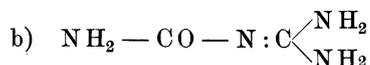
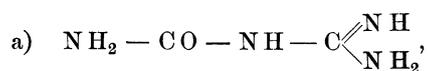
*) Früheres Zusatzpatent 170586.

Die entstehenden Kondensationsprodukte sind nicht einheitlicher Natur, sie sind aber sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß sie durch verseifende Mittel leicht und vollständig in CC-Dialkylbarbitursäuren übergehen. Daß die bei vorliegender Kondensation entstehenden Produkte nicht einheitliche Körper sind, ist allem Anschein nach darauf zurückzuführen, daß der Guanylharnstoff in zwei tautomeren Formen reagiert und außerdem eine Form teils mit dem Guanylfügel, teils mit dem Harnstofffügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann, und zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente.

Es entstehen vermutlich Gemische nachfolgender drei typischen Substanzen:



Von den beiden folgenden Formeln des Guanylharnstoffes:



kann a) die Kondensationsprodukte 1. und 3., Formel b) das Produkt 2. liefern, wobei X und Y Sauerstoff oder Imid, je nach der Natur der zweiten Komponenten bedeuten.

Beispiel 1.

Guanylharnstoff und Diäthylecyanessigester.

13,8 kg (1 Mol.) trockenen, gepulverten salzsauren Guanylharnstoffes werden mit 17 kg (1 Mol.) Diäthylecyanessigester und einer Lösung

von 6,9 kg (3 Atome) Natrium in 150 l Alkohol bei 100° 7 Stunden lang gerührt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Kochsalz wird von Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen und mit Essigsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird ausgeschleudert und mit Wasser gewaschen.

Das Kondensationsprodukt löst sich in Säuren und Alkalien. In Wasser, Alkohol, Äther ist es sehr wenig löslich. Es zersetzt sich oberhalb 300°. Beim Kochen mit Säuren liefert es Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

Guanylharnstoff und Diäthylmalonitril.

20 kg (1½ Mol.) trockenen, gepulverten salzsauren Guanylharnstoffes werden in 30 l Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 3,5 kg (1½ Atome) Natrium in 75 l absoluten Alkohols eine halbe Stunde lang gerührt. Dann wird vom Kochsalz abfiltriert und die Lösung des freien Guanylharnstoffes mit 12,2 kg (1 Mol.) Diäthylmalonitril 7 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich dann ab; es wird abgeseugt und gewaschen.

Das Kondensationsprodukt ist eine starke Base, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Äther. Es schmilzt unter Zersetzung bei 230 bis 232°. Durch Hydrolyse entsteht daraus ebenfalls Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 3.

Freier Guanylharnstoff und Diäthylmalonylchlorid.

10 g Guanylharnstoff aus dem salzsauren Salz mit Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im Vakuum hergestellt, wird mit 6 g Diäthylmalonylchlorid 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Entfernen von unverändert gebliebenem Säurechlorid durch Ausschütteln mit Äther werden die Salze mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst und nach Filtration der Flüssigkeit das Ammoniak fortgekocht oder durch Essigsäure abgestumpft. Das Pyrimidinderivat scheidet sich in feinen, harten Nadeln ab, welche sich oberhalb 300° zersetzen. Die Substanz ist löslich in Alkali, Ammoniak und Mineralsäuren.

In vorstehenden Beispielen können an Stelle der Diäthylderivate mit gleichem Erfolge höhere und niedrigere homologe Dialkyl-derivate, z. B. Methylpropylecyanessigester oder dergl.,

Verwendung finden. Auch können andere geeignete Kondensationsmittel, z. B. Natriumamid, Alkalimetalle usw., benutzt werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158591 geschützten Verfahrens zur Darstellung von

Pyrimidinderivaten, darin bestehend, daß man an Stelle von Dicyandiamid hier Guanylharstoff mit Dialkylmalonylhaloiden, Dialkylcyanessigestern oder Dialkylmalonitrilen bei Gegenwart alkalischer Mittel oder ohne einen derartigen Zusatz kondensiert.

No. 175795. (F. 20092.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins.

*Zusatz zum Patente 158591 vom 16. September 1903. *)*

Vom 6. Juli 1904.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Im Patent 158591 ist unter anderem die Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern oder den Substitutionsprodukten dieser Ester mit Hilfe von alkalischen Mitteln beschrieben. Nach dem Verfahren dieser Patentschrift werden bei der Kondensation von Dicyandiamid und Dialkylmalonester die betreffenden Cyaniminodialkyldioxy-pyrimidine, je nach der Art des verwendeten Dialkylmalonesters, der Natur des zum Alkoholat verwendeten Alkohols und der Zeitdauer des Erhitzens, in variablen Ausbeuten erhalten, indem die Ausbeuten gewissermaßen Funktionen obiger drei Faktoren sind. Im allgemeinen ergibt sich, daß unter sonst gleichen Verhältnissen die Ausbeuten um so höher sind, einen je höheren Siedepunkt der Alkohol hat und je länger man erhitzt. Eine quantitative oder annähernd quantitative Ausbeute ist jedoch in den meisten Fällen nicht zu erzielen, da bei zu langem Erhitzen bzw. bei zu hohem Siedepunkt des Alkohols Nebenreaktionen eintreten.

Es wurde nun gefunden, daß alle diese Mißstände fortfallen, wenn man im geschlossenen Gefäß und unter Druck arbeitet. Man ist dann unabhängig vom Siedepunkt und kann jede beliebige Temperatur wählen. Am besten erfolgt die Reaktion bei etwa 120°, sie ist dann binnen 8 Stunden nahezu quantitativ vollendet.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 46 Teilen Natrium in 1000 Teilen Alkohol gibt man 85 Teile

feingepulvertes Dicyandiamid und 216 Teile Diäthylmalonsäureäthylester und erhitzt das Gemisch 8 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 120°. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und fällt das 2-Cyanimino-4·6-dioxy-5-diäthylpyrimidin mit Salzsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Verbindung bei 242° (vergl. Patent 165223, Beispiel 2). Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, kohlen-sauren und kaustischen Alkalien, schwer löslich in verdünnten Säuren.

In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonestern, wobei Produkte von ähnlichen Eigenschaften entstehen.

Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkalialkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkalialkoholate anwenden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158591 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins durch Kondensation von Dicyandiamid mit Dialkylmalonestern in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel, darin bestehend, daß hier die Einwirkung der beiden Komponenten bei höherer Temperatur und unter Druck erfolgt.

*) Früheres Zusatzpatent: 170586.

No. 162220. (M. 25669.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

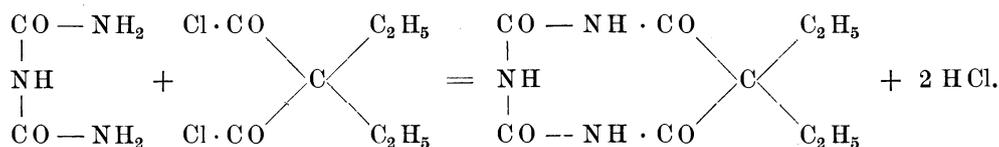
Verfahren zur Darstellung der C C-Diäthylbarbitursäure.

Vom 18. Juni 1904.

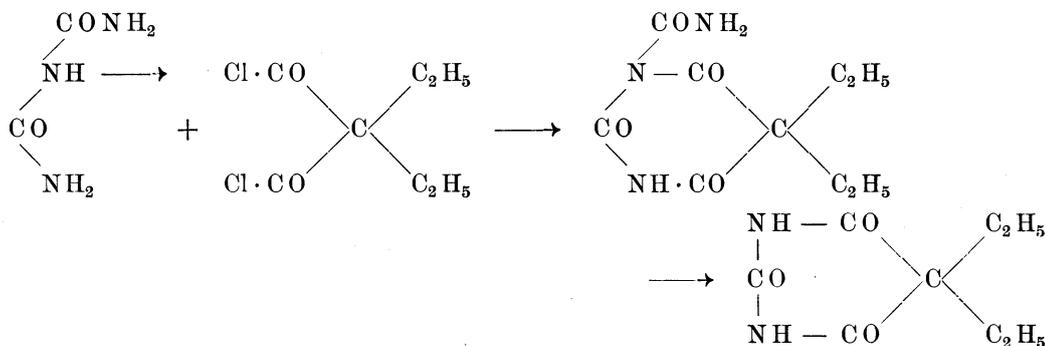
Ausgelegt den 16. März 1905. — Erteilt den 13. Juni 1905.

Emil Fischer und J. von Mering haben gefunden, daß der Diäthylbarbitursäure eine hervorragende schlafferzeugende Wirkung zukommt, während beispielsweise die Dipropyliminobarbitursäure (Dipropylmalonylguanidin) vollkommen wirkungslos ist (Therapie d. Gegenwart, 1903, S. 98 ff.). Daraus scheint hervor-

zugehen, daß die im Harnstoffmolekul befindliche CO-Gruppe für den Eintritt der Wirkung unbedingt nötig ist. Es wurde nun versucht, aus Biuret, das 2 CO-Gruppen enthält, durch Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid ein vielleicht stärkeres Schlafmittel im Sinne folgender Gleichung darzustellen:



Hierbei ergab sich die unerwartete und überraschende Tatsache, daß die Reaktion folgendermaßen verläuft:



Denn man erhält beim Verschmelzen beider Komponenten bei Wasserbad- oder höherer Temperatur ein Produkt, das in der Hauptmenge aus Diäthylbarbitursäure besteht; das entstandene Reaktionsprodukt erweist sich nämlich durch Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften mit der genannten Verbindung als identisch.

Eine anscheinend ähnliche Reaktion ist schon durch das Patent 147278 bekannt geworden, nach welchem bei der Einwirkung von Diäthylmalonsäureester auf Acetylharnstoff auch nur Diäthylbarbitursäure entsteht unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe, während im vorliegenden Falle die Karbonamidgruppe abgespalten wird. Hierin liegt aber auch zugleich der bedeutende Unterschied der beiden Verfahren, indem die Karbonamid- und die Acetylgruppe bekanntermaßen funktionell vollständig verschieden sind, somit nicht in Parallele gestellt werden können.

Das neue an der Erfindung beruht weiter auch auf dem ganz unerwarteten Eintritt des einen Karbonyls in die mittelständige Imid-

gruppe anstatt, wie zu erwarten war, in das endständige Amid.

Schließlich wird auch dadurch, daß man sofort das fertige Chlorid verwendet, ein bedeutender technischer Effekt erzielt, indem man auf diese Weise viel bessere Ausbeuten erhält, als wenn man Phosphoroxchlorid auf ein Gemisch von Diäthylmalonsäure und Biuret einwirken läßt.

Beispiel:

2,5 Teile scharf getrocknetes und fein gepulvertes Biuret werden mit 4,7 Teilen Diäthylmalonsäurechlorid im Paraffinbade auf etwa 120 bis 130° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was nach einigen Stunden der Fall ist. Die Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und filtriert, und die zuerst auskristallisierende Diäthylbarbitursäure von der in der Mutterlauge befindlichen als Nebenprodukt entstehenden Cyansäure getrennt. Durch vorsichtiges Eindampfen der Mutterlauge kann noch etwas Diäthylbarbitursäure gewonnen

werden. Die Ausbeute beträgt etwa 3 Gewichtsteile.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure, dadurch gekennzeichnet,

daß man Biuret mit Diäthylmalonylchlorid erwärmt.

Fr. P. 354355 vom 20. März 1905.

No. 183857. (M. 26286.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 20. Oktober 1904.

Ausgelegt den 17. Dezember 1906. — Erteilt den 11. März 1907.

Durch Patent 162220 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diäthylbarbitursäure geschützt, welches darin besteht, daß man Diäthylmalonylchlorid mit Biuret erhitzt, wobei im Laufe der Reaktion der Rest CONH_2 abgespalten wird.

Es wurde nun gefunden, daß man an Stelle des Diäthylmalonylchlorids auch die Dialkylmalonester mit Biuret in der Weise kondensieren kann, daß unter Abspaltung des Restes CONH_2 sich Dialkylbarbitursäuren bilden.

Es hat sich dann aber auch fernerhin gezeigt, daß eine ganz analoge Reaktion wie beim Biuret (dem Karbonamide des Harnstoffes) auch beim Allophanester (dem Karbonester des Harnstoffes) vor sich geht, indem die Gruppe CO_2R abgespalten wird.

Durch das vorliegende Verfahren, das an nachstehenden Beispielen erläutert werden soll, ist eine Reihe neuer Wege zur Darstellung der technisch wertvollen Dialkylbarbitursäuren gefunden worden.

Beispiel 1.

Allophansäureester und Diäthylmalonester.

13,2 g frisch getrockneter, gepulverter Allophansäureester werden mit 21,6 g Diäthylmalonester und einer Lösung von 7 g Natrium

in 160 ccm Alkohol 5 Stunden auf 105° erhitzt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit Salzsäure zerlegt und aus Wasser umkristallisiert. Die so erhaltene Diäthylbarbitursäure ist noch verunreinigt und muß noch einmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Beispiel 2.

Biuret und Dialkylmalonester.

Ersetzt man im vorstehenden Beispiel den Allophanester durch die äquivalente Menge Biuret, so erhält man in gleicher Weise ebenfalls die Diäthylbarbitursäure, bei Verwendung von Dipropylmalonsäureester die Dipropylbarbitursäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß Harnstoffderivate der allgemeinen Formel



worin X bedeutet NH_2 oder O-Alkyl, mit Dialkylderivaten der Malonester kondensiert werden.

Fr. P. 357968 vom 6. September 1905. E. P. 11219 vom 29. Mai 1905.

No. 177694. (M. 29270.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 20. Oktober 1904.

Ausgelegt den 16. Juli 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Durch Patent 162220 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diäthylbarbitursäure geschützt, welches darin besteht, daß man Diäthylmalonylchlorid mit Biuret erhitzt, wobei im Laufe der Reaktion der Rest CONH_2 abgespalten wird.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Dialkylmalonylchloriden eine ganz analoge Reaktion wie beim Biuret (dem Karbonamid des Harnstoffes) auch beim Allophansäureester (dem Karbonester des Harnstoffes) vor sich geht, indem die Gruppe CO_2R abgespalten wird.

Durch das vorliegende Verfahren, das an nachstehendem Beispiel erläutert werden soll, ist ein neuer Weg zur Darstellung der technisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren gegeben.

Beispiel:

13,2 g frisch getrockneter Allophansäure-äthylester werden mit 20 g Diäthylmalonyl-

chlorid verrieben und 4 bis 5 Stunden auf etwa 115 bis 120° erhitzt, wobei sich lebhaft Salzsäure, Chloräthyl und Kohlensäure entwickelt. Man nimmt alsdann das Reaktionsprodukt in Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und schüttelt die gebildete Diäthylbarbitursäure mit Äther aus. Nach Abdestillieren des Äthers wird die Diäthylbarbitursäure aus Wasser umkristallisiert.

In gleicher Weise gewinnt man die homologen Barbitursäuren, z. B. die Dipropylbarbitursäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonylhaloide mit Allophansäureestern erhitzt.

Fr. P. 357968 vom 6. September 1905.

No. 172980. (M. 26917.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkyliminobarbitursäuren.

*Zusatz zum Patente 156384 vom 12. Juli 1903. *)*

Vom 11. Februar 1905.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Im Hauptpatent 156384 ist gezeigt worden, daß sich Harnstoff unter der kondensierenden Wirkung von Metallalkoholaten mit Dialkylcyanessigsäureestern zu Dialkyliminobarbitursäuren verbindet. Es wurde nun gefunden, daß zu dieser Reaktion nicht nur der Harnstoff selbst, sondern auch seine Acylderivate befähigt sind, indem durch das Kondensationsmittel gleichzeitig die Acylgruppe abgespalten und hierbei ebenfalls die entsprechenden 5-Dialkyl-4-imino-2·6-dioxypyrimidine (Dialkyliminobarbitursäuren) gebildet werden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Kondensation in der Weise verläuft, daß sich immer eine erhebliche Menge Säureester bildet, woraus hervorgeht, daß die Kondensation zum großen Teile in der Weise vor sich geht, daß der Alkoholrest des Dialkylcyanessigesters sich direkt mit der Acylgruppe vereinigt und so den Säureester (z. B. Essigester) bildet. Zur Kondensation genügt

also ein Äquivalent des Kondensationsmittels (Na-alkoholät, Na-amid oder metall. Natrium selbst).

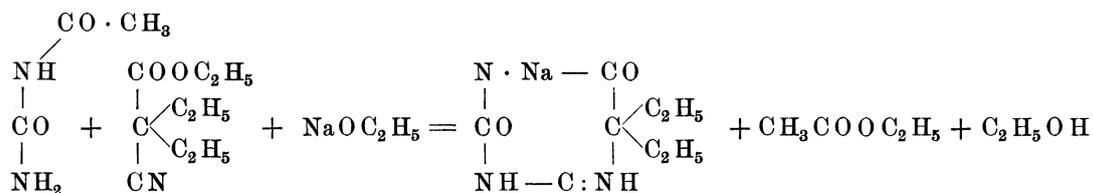
Daß die Iminogruppe, die bekanntlich auch von organischen Säuren abgespalten wird, im Kondensationsprodukt erhalten bleibt, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Reaktion in der Hauptsache immer so verläuft, wie oben angegeben ist, die freien Säuren also durch Esterifizierung unschädlich gemacht werden. Daß eine solche Esterifizierung eintreten und damit die verseifende Wirkung auf die Iminogruppe ausgeschlossen würde, ließ sich nach früheren Publikationen nicht voraussehen.

Beispiel 1.

10 kg Acetylarnstoff werden mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 4,6 kg Natrium und 17 kg Diäthylcyanessigester,

*) Früheres Zusatzpatent: 165222.

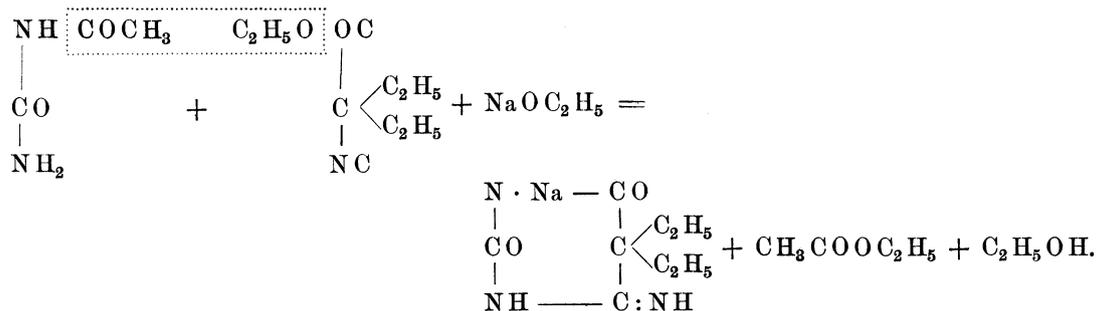
mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Im Verlauf der Einwirkung scheidet sich das Natriumsalz des 4-Imino-5-diäthyl-2·6-dioxy-pyrimidins ab, welches sich gemäß der Gleichung



gebildet hat. Nach dem Erkalten wird es abgeseugt und nach dem Wiederauflösen in Wasser aus ihm durch Ansäuern die freie 4-Imino-5-diäthylbarbitursäure abgeschieden.

Beispiel 2.

10 kg Acetylharnstoff werden mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 2,3 kg



Nach dem Erkalten wird es abgeseugt und nach dem Wiederauflösen des Salzes in Wasser durch Ansäuern die freie 4-Imino-5-diäthylbarbitursäure gefällt.

Beispiel 3.

Zu einem innigen Gemisch von 10 kg trockenem Acetylharnstoff mit 20 kg Natriumamid werden 20 kg Xylol zugegossen und die Masse langsam mit 22 kg Dipropylcyanessigester versetzt. Am Anfang ist es ratsam, die Reaktion durch Kühlen zu mäßigen, später wird sie durch mäßiges Erwärmen, das zuletzt bis auf 120° C gesteigert wird, zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren oder ander-

Natrium und 17 kg Diäthylcyanessigester, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Im Verlaufe der Einwirkung scheidet sich das Natriumsalz des 4-Imino-5-diäthyl-2·6-dioxy-pyrimidins ab, welches sich gemäß der folgenden Gleichung gebildet hat:

weitigen Entfernen des Xylols löst man die blasige, hellgelbe Schmelze in Wasser und fällt aus dieser Lösung des Natriumsalzes die 4-Imino-5-dipropylbarbitursäure durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 156384 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren, darin bestehend, daß man an Stelle des Harnstoffes Acylharnstoffe mit Dialkylcyanessigestern in Gegenwart von Metallalkoholaten kondensiert, event. unter Ersatz der Metallalkoholate durch die Metalle selbst oder deren Amide.

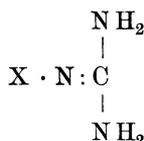
No. 186456. (M. 28093.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinen.

Vom 27. August 1905.

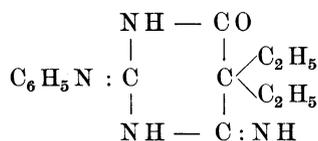
Ausgelegt den 25. Februar 1907. — Erteilt den 13. Mai 1907.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinderivaten. Das Verfahren besteht darin, daß man Guanidinderivate der allgemeinen Formel



(worin X einen Alkyl- [Alphyl- oder Aryl-] rest bedeutet*) mit oder ohne Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern oder deren Mono- und Dialkylderivaten kondensiert. Von den Guanidinderivaten kommen also in Frage: Methylguanidin, Phenylguanidin oder deren Homologe und Analoge.

Die nach vorstehenden Angaben erhältlichen 2-Alkyliminopyrimidinderivate sind ohne Ausnahme dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Einwirkung hydrolysierender Mittel, z. B. Erhitzen mit Säuren, in Barbitursäuren übergehen. So liefert z. B. das aus Phenylguanidin und Diäthylcyanessigester entstehende 2-Phenylimino-4-imino-6-oxy-5-diäthylpyrimidin

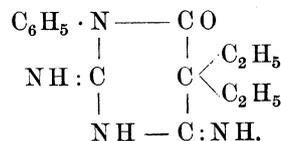


bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin und Ammoniak die bekannte 5-Diäthylbarbitursäure (2 · 4 · 6-Trioxo-5-diäthylpyrimidin). Genau so verhält sich das entsprechende 2-Methylderivat. Aus diesem Verhalten ergibt sich zugleich, daß die Alkylguanidine bei dem vorliegenden Verfahren nach der symmetrischen Formel, die eingangs angegeben wurde, reagieren und nicht etwa nach einer unsymmetrischen Formel:



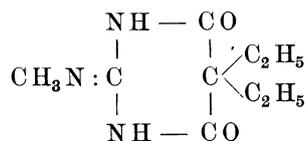
In solchem Falle müßte z. B. aus Phenylguanidin und Diäthylcyanessigester ein 1-Phenyl-

2 · 4-diimino-6-oxy-5-diäthylpyrimidin entstehen:



Dieses würde bei der Hydrolyse nicht unter Abspaltung von 1 Molekul Anilin und 1 Molekul Ammoniak Diäthylbarbitursäure, sondern unter Abspaltung von 2 Molekul Ammoniak 1-Phenyl-5-diäthylbarbitursäure liefern.

Ebenso wie beim Diäthylcyanessigester verläuft die Kondensation aber auch bei Malonhaloiden und Malonaminsäureestern. Auch hier reagieren die Alkylguanidine nach der symmetrischen Formel; so entstehen z. B. aus Methylguanidin und Diäthylmalonylhaloid das 2-Methylimino-4 · 6-dioxy-5-diäthylpyrimidin:



das bei der Hydrolyse unter Abspaltung von 1 Molekul Methylamin gleichfalls in 5-Diäthylbarbitursäure übergeht.

Ebenso wie das Phenyl- und Methylguanidin reagieren auch deren höhere Homologen; so entsteht z. B. aus p-Tolylguanidin und Dipropylcyanessigester das 2-p-Tolylimino-4-imino-6-oxy-5-dipropylpyrimidin und aus Äthylguanidin und Dimethylmalonylhaloid das 2-Äthylimino-4 · 6-dioxy-5-dimethylpyrimidin.

Beispiel 1.

20 Teile salpetersaures Phenylguanidin werden mit 12 Teilen Cyanessigester und 3,5 Teilen Natrium in 80 Teilen Alkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Neutralisation mit Essigsäure wird der Alkohol verdampft und das Reaktionsprodukt mit Wasser verrührt, abgesaugt, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton schmilzt das so erhaltene 2-Phenylimino-4-imino-6-oxy-5-diäthylpyrimidin bei 244°; es ist löslich in starken Säuren und Alkalien.

*) Erfinderin wendet die Nomenklatur von Vorländer (Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 59, S. 247) an.

Beispiel 2.

7 Teile salpetersaures Methylguanidin werden mit 8,5 Teilen Diäthylcyanessigestern und einer Lösung von 1,8 Teilen Natrium in 40 Teilen Alkohol 4 Stunden unter Rühren im geschlossenen Gefäß auf 105° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wie im Beispiel 1 isoliert. Das so gewonnene 2-Methyl-imino-4-imino-5-diäthyl-6-oxypyrimidin bildet kleine glänzende Prismen, die bei 265° unter Gasentwicklung schmelzen; es ist leicht löslich in Säuren und Ätzalkalien, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

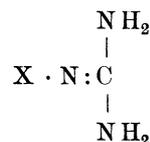
Beispiel 3.

Schüttelt man eine Lösung von 7 Teilen Diäthylmalonylchlorid in 150 Teilen Chlorkohlenstoff mit 15 Teilen Phenylguanidin, welches in üblicher Weise aus dem Nitrat der Base und Kaliumäthylat bereitet werden kann, zuletzt unter Erwärmen auf 100° während 4 Stunden, so enthält die Lösung als Reaktionsprodukt das 2-Phenylimino-5-diäthyl-4·6-dioxy-pyrimidin. Dieses wird in verdünnter Natronlauge aufgenommen, mit Essigsäure ge-

fällt, nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure gefällt und dann aus Methylalkohol umkristallisiert. Das so erhaltene 2-Phenyl-imino-5-diäthyl-4·6-dioxy-pyrimidin schmilzt bei 253°. Es bildet feine Nadeln, die auch in Äthylalkohol schwer löslich sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyl-aminopyrimidinen, darin bestehend, daß man Guanidinderivate der allgemeinen Formel:



(X = Alkyl [Alkyl oder Aryl]) mit oder ohne Zusatz alkalischer Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern oder den Mono- und Dialkyl-derivaten dieser Malonsäureabkömmlinge kondensiert.

No. 162280. (C. 12388.) KL. 12 o. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten.

Vom 9. Januar 1904.

Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Nach den Untersuchungen von Emil Fischer und Alfred Dilthey (Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft, 35, 844, 1902) sind die Dialkylmalonylamide und die Dialkylmalonaminsäureester praktisch nicht aus Dialkylmalonsäureestern zu gewinnen. Auch die Ammoniumsalze der Dialkylmalonsäuren lassen sich nicht in Amide umwandeln. Nach diesen Forschern bleibt nur der Weg über die Säurechloride übrig.

Es wurde nun gefunden, daß es noch eine bequeme und glatte Methode der Darstellung von Dialkylmalonylamidverbindungen gibt. Diese besteht darin, daß man die Cyandialkylacetamide, die Cyandialkylacetylarnstoffe und die Cyandialkyllessigestern mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren mäßig erwärmt. Die Dialkylmalonylamidverbindungen eignen sich sehr gut zur Kondensation mit Harnstoff, Guanidin usw. zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren oder ihren Derivaten. Sie sollen daher auch zur Darstellung dieser Verbindungen Verwendung finden.

Beispiel 1.

Erhitzt man 1 Teil des bei 121° schmelzenden Cyandiäthylacetamids mit 5 bis 6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, der man am besten 1 bis 2 Teile Wasser zusetzt, 1 Stunde auf dem Wasserbade und gießt hierauf die Lösung in Wasser, so scheidet sich Diäthylmalonamid kristallinisch ab. Dieses kann durch Lösen in siedendem Wasser leicht gereinigt werden. Es ist sublimierbar und schmilzt bei 220° (unkorr.).

Beispiel 2.

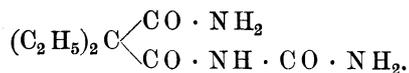
Auf dieselbe Weise entsteht aus dem bei 153° schmelzenden Cyandipropylacetamid das bei 214° schmelzende Dipropylmalonamid.

Beispiel 3.

Das bei 165° schmelzende Cyandibenzylacetamid gibt unter den gleichen Bedingungen das bei 197° schmelzende Dibenzylmalonamid.

Beispiel 4.

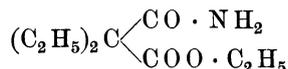
Aus dem bei 118° schmelzenden, nach Patent 156383, Kl. 12 o, erhärtlichen Cyandiäthylacetylharnstoff ergibt sich Diäthylmalonursäureamid



Diese Verbindung löst sich in siedendem Wasser und schmilzt bei 199°.

Beispiel 5.

Die Cyandialkylacetylacetonester werden durch konzentrierte Schwefelsäure in Dialkylmalonaminsäureester umgewandelt. Der Diäthylmalonaminsäureester



bildet farblose Prismen, die bei 79° schmelzen und besonders in der Wärme in Äther, Wein-

geist, Essigäther und Benzol leicht löslich sind. Der Ester siedet größtenteils bei 263° (unkorr.). Der aus Cyandipropylacetylacetonester gewonnene Dipropylmalonaminsäureester schmilzt bei 91° (unkorr.).

Beispiel 6.

Erwärmt man eine Lösung von 10 Teilen Cyandiäthylacetylharnstoff mit etwa 16 bis 20 Teilen konzentrierter Salpetersäure ungefähr 1 Stunde im Wasserbade, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Diäthylmalonursäureamid aus, das durch Schütteln mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Lösen in heißem Wasser leicht zu reinigen ist. Ausbeute 7 bis 7,5 Teile.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Cyandialkylacetverbindungen mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren behandelt.

Fr. P. 350600 vom 7. Januar 1905.

No. 165225. (M. 25828.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

Zusatz zum Patente 162280 vom 9. Januar 1904.

Vom 20. Juli 1904.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Im Beispiel 4 des Patent 162280, Kl. 12 o, wurde gezeigt, daß aus dem bei 118° schmelzenden Cyandiäthylacetylharnstoff durch Erhitzen mit konzentrierten anorganischen Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) das bei 199° schmelzende Diäthylmalonursäureamid entsteht. Es wurde nun gefunden, daß bei längerem Erhitzen der Cyandialkylacetylharnstoffe mit konzentrierten Säuren sich unmittelbar die Dialkylmalonylharnstoffe (Dialkylbarbitursäuren) bilden. An Stelle der Sauerstoffsäuren kann man auch Salzsäure verwenden.

Beispiel 1.

Erhitzt man 100 g Cyandiäthylacetylharnstoff mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf 100 bis 110° C und gießt dann die erkaltete Lösung auf Eis, so scheidet sich Diäthylmalonylharnstoff aus. Von etwa noch vorhandenem Ausgangsmaterial oder

anderen Verunreinigungen kann die Verbindung leicht durch Natronlauge oder Ammoniak getrennt werden. Aus der alkalischen Lösung wird die Diäthylbarbitursäure durch Neutralisation mit Essigsäure oder Verdunsten des Ammoniaks wieder gefällt.

Beispiel 2.

Erhitzt man Cyandiäthylacetylharnstoff mehrere Stunden mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° und verdampft dann zur Trockene, so erhält man Diäthylmalonylharnstoff.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 162280 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren die Cyandialkyl-

acetylharnstoffe längere Zeit mit konzentrierten anorganischen Säuren erhitzt, als zu ihrer Überführung in Dialkylmalonursäureamide erforderlich ist.

Fr. P. 354452 vom 20. März 1905. Vergl. D. R. P. 174178 S. 1078.

No. 165692. (M. 24917.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Triiminobarbitursäuren.

Vom 11. Februar 1904.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Bekanntlich vereinigt sich Guanidin mit Cyanessigestern und dessen Homologen unter Mitwirkung alkalischer Kondensationsmittel und auch ohne solche zu Iminoderivaten der Barbitursäure und ihrer Homologen in der Weise, daß einerseits Addition der Amidgruppe an die Cyangruppe, andererseits Ringschluß mit der anderen Amidgruppe unter Abspaltung von Alkohol stattfindet.

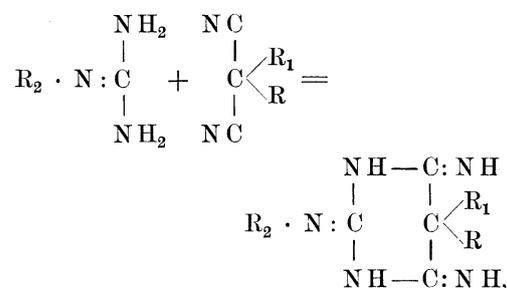
Ferner fand Traube (Liebigs Annalen, 331, 69), daß sich das Dinitril der Malonsäure mit Thioharnstoff zu 4,6-Diamino-2-thiopyrimidin durch Natriumalkoholat kondensieren läßt.

Es war keineswegs vorzusehen, daß sich aus Guanidin und Malonitrilen in alkalischer Lösung die stark basischen, in Natronlauge unlöslichen Triiminobarbitursäuren bilden würden. Wenn auch vorher bekannt war, daß Guanidin sich mit Malonsäureestern und Cyanessigestern ebenso leicht kondensieren läßt wie Thioharnstoff, und daß Thioharnstoff sich mit Malonitrilen unter dem Einflusse alkalischer Kondensationsmittel zu Barbitursäurederivaten vereinigt, so entstehen doch bei allen diesen letztgenannten Reaktionen Produkte, welche noch Natriumverbindungen zu bilden vermögen. Hierzu sind dagegen die Triiminobarbitursäuren nicht mehr befähigt, man konnte also eine geringere Beständigkeit dieser Körper gegen alkalische Mittel erwarten, nachdem E. Fischer den Einfluß der Salzbildung auf die Verseifung von Amidern und Estern durch Alkalien nachgewiesen hat (vergl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 31 [1898], S. 3277, Abs. 1). Es war nach diesen Untersuchungen sehr zweifelhaft, ob die Triiminobarbitursäuren sich in alkalischer Lösung überhaupt bilden würden, denn man konnte viel eher vermuten, daß unter Abspaltung von Ammoniak sauerstoffhaltige, in Alkali lösliche Verbindungen entstehen würden.

Neuere Versuche haben nun ergeben, daß Malonitril und seine am Kohlenstoff mono- und dialkylierten Homologen sich mit Guanidin und dessen am Stickstoff substituierten Derivaten

Friedlaender. VIII.

durch alkalische Kondensationsmittel zu Triiminobarbitursäuren (2 · 4 · 6-Triaminopyrimidinen) kondensieren läßt. Aber auch ohne solche Kondensationsmittel gelingt die Vereinigung, wenn man die Körper längere Zeit und bei höherer Temperatur bezw. unter Druck aufeinander einwirken läßt. Die Reaktion dürfte nach folgendem Schema verlaufen:



wobei R, R₁, R₂ Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können.

Die so entstandenen Pyrimidinderivate lassen sich durch ammoniakabsplattendes Mittel in die entsprechenden Barbitursäuren überführen, von denen besonders die am Kohlenstoff alkylierten Produkte als Schlafmittel technischen Wert besitzen.

Beispiel 1.

Malonitril und Guanidin.

66 g Malonitril werden mit der äquivalenten Menge freien Guanidins, welches auf bekannte Weise aus 96 g salzsaure Base und 23 g Natrium in alkoholischer Lösung bereitet wird, eine Stunde im Autoklaven auf 100° C erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln und in guter Ausbeute aus der Lösung heraus. Das Produkt enthält Kristallalkohol, reagiert stark auf Phenolphthaleinpapier, bildet mit verdünnten Mineralsäuren schwer lösliche Salze, gibt mit

Essigsäure und Natriumnitrit einen hellvioletten Nitrosokörper. Der Schmelzpunkt des 2·4·6-Triaminopyrimidins liegt bei 252° (korr.).

Beispiel 2.

Monoäthylmalonitril und Guanidin.

94 g Monoäthylmalonitril werden mit der äquivalenten Menge Guanidin in alkoholischer Lösung 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in alkoholhaltigen Blättchen ab. Es reagiert stark alkalisch, löst sich leicht in kaltem Wasser und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 190° (korr.).

Beispiel 3.

Diäthylmalonitril und Guanidin.

Eine alkoholische Lösung von 9,6 kg Guanidinhydrochlorat werden mit einer Lösung von 2,3 kg Natrium in 50 l Alkohol vermischt und nach dem Abkühlen von Kochsalz abgeschleudert. Die Lösung des freien Guanidins wird mit 12,2 kg Diäthylmalonitril 5 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt hat sich in großen Mengen abgeschieden. Bei 100° C verliert es seinen Kristallalkohol. In Wasser und verdünnten Säuren ist es leicht löslich. Auf Phenolphthalein reagiert das 5-Diäthyl-2·4·6-triiminopyrimidin stark alkalisch. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmilzt gegen 240° unter Aufschäumen.

Beispiel 4.

Diäthylmalonitril und Methylguanidin.

61 g Diäthylmalonitril werden mit 70 g fein gepulvertem Methylguanidinnitrat und einer Lösung von 12 g Natrium in 250 ccm Alkohol unter Schütteln in geschlossenem Gefäß 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol ausgekocht, wobei Natriumnitrat zurückbleibt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält würfelähnliche, harte Kristalle, welche Kristallalkohol enthalten, stark

alkalisch reagieren und bei 172° unter Aufschäumen sich verflüssigen.

Beispiel 5.

Diäthylmalonitril und Dicyandiamid.

122 g Diäthylmalonitril werden mit 85 g Dicyandiamid und einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm Alkohol unter Rühren 6 bis 10 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Der Niederschlag besteht jetzt aus dem gesuchten Cyanpyrimidinderivat. Zur Reinigung wird es in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt. Nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur kristallisiert man es aus Amylalkohol um. Farblose Prismen, welche bei 100° Kristallalkohol verlieren und bei 183° (korr.) schmelzen. In Wasser und Alkalilauge ist die Substanz sehr wenig löslich.

Beispiel 6.

Diäthylmalonitril und Biguanid.

69 g salzsaures Biguanid werden mit 50 ccm Alkohol angerieben und dann mit 61 g Diäthylmalonitril und einer Lösung von 12 g Natrium in 250 ccm Alkohol unter Rühren im Autoklaven 4 Stunden auf 100° erhitzt. Der Niederschlag wird mit heißem Alkohol ausgelaugt, die Lösung verdampft und der Rückstand nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt (C₉H₁₄N₆) ist identisch mit dem im Versuch 5 aus Dicyandiamid gewonnenen Körper. Das leicht zersetzliche Biguanid geht unter den Bedingungen der Reaktion wieder, unter Abspaltung von Ammoniak, in Dicyandiamid über, aus dem es durch Addition von Ammoniak bereitet war.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Triiminobarbitursäuren durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Guanidin, sowie dessen Derivaten und Homologen, unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholaten, der Metalle selbst oder deren Amide, oder auch ohne solche Kondensationsmittel.

A. P. 814496 vom 8. November 1904. O. Wolfes (E. Merck).

No. 166448. (M. 26469.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

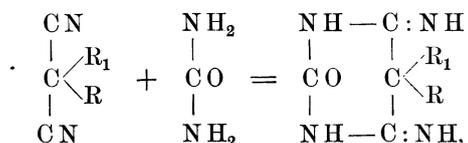
Verfahren zur Darstellung von Diiminobarbitursäuren.

Vom 11. Februar 1904.

Ausgelegt den 14. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Bekanntlich vereinigt sich Harnstoff mit Cyanessigester oder seinen Substitutionsprodukten unter Mitwirkung von alkalischen Kondensationsmitteln zu Pyrimidinderivaten, indem ein Amid des Harnstoffes sich mit der Cyangruppe vereinigt, während das Karboxäthyl unter Abspaltung von Alkohol sich mit dem zweiten Amid an der Ringbildung beteiligt.

Neuere Versuche haben nun ergeben, daß auch Verbindungen mit zwei Cyangruppen, wie z. B. das Malonitril und seine Homologen, eine ähnliche Kondensation mit Harnstoff und seinen Derivaten eingehen, wenn man die bekannten Kondensationsmittel: Alkalimetalle, ihre Amide oder Alkoholate, zu Hilfe nimmt. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:



worin R und R₁ Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können. Der Harnstoff verhält sich aber gegenüber dem Malonitril ganz analog dem Thioharnstoff, welcher bereits mit dem Malonitril zu dem entsprechenden Thiopyrimidin kondensiert worden ist (Liebig's Annalen 331, 69).

Die auf diese Weise entstehenden Körper lassen sich leicht durch Ammoniak abspaltende Mittel in die entsprechenden Barbitursäuren überführen, wodurch ihre Konstitution klar erwiesen ist. Durch diesen leichten Übergang in Barbitursäuren erhalten auch diese Verbindungen ihren besonderen Wert, indem durch sie ein neuer Weg geschaffen ist, zu den medizinisch so wichtigen alkylierten Barbitursäuren zu gelangen.

Beispiel 1.**Diäthylmalonsäurenitril und Harnstoff.**

12,2 kg Diäthylmalonsäurenitril werden mit 6 kg Harnstoff (1 Molekul) und 2,3 kg Natrium in 50 l absolutem Alkohol 4 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach Zusatz von 6 l Eisessig wird der Alkohol verdampft, der Rückstand 1/2 Stunde lang mit etwa 100 l Wasser erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen. Nach dem Lösen in 2 Molekul warmer, ver-

dünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak kristallisiert die Base in büschelförmigen Kristallaggregaten aus. Ausbeute 16 kg Rohprodukt. Die Base ist 5-Diäthyl-2-oxy-4·6-diiminopyrimidin. Sie schmilzt unter Entwicklung basischer Dämpfe bei etwa 272° (277° korr.). Das Chlorid löst sich schwerer in Wasser als das Sulfat und Nitrat. Das Chlorplatinat scheidet sich aus konzentrierter Lösung in verfilzten Nadelchen ab. In Alkalien ist die Substanz löslich, nicht in Ammoniak. Aus heißem Wasser läßt sie sich noch umkristallisieren, in kaltem Wasser, heißem Alkohol und Äther ist sie fast unlöslich.

Beispiel 2.**Diäthylmalonitril und Acetylharnstoff.**

12,2 kg Diäthylmalonitril werden mit 10,2 kg Acetylharnstoff und 4,6 kg Natrium (2 Atome) in 100 l Alkohol 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man vom essigsauren Natrium ab, dampft die Lösung auf dem Dampfbade ein und nimmt den Rückstand mit 50 l Wasser auf. Dann versetzt man mit 7,5 l Essigsäure und 1 l Ammoniak und rührt gut durch. Nach 1 Stunde wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 16 kg, Schmelzpunkt 272°. Es entsteht also auch in diesem Falle unter Abspaltung der Acetylgruppe 5-Diäthyl-4·6-diimino-2-oxy-pyrimidin, das durch Erhitzen mit Säure in Diäthylbarbitursäure übergeführt werden kann.

Beispiel 3.**Diäthylmalonitril und Methylharnstoff****(5-Diäthyl-N-methyl-4·6-diimino-2-oxy-pyrimidin).**

12,2 kg Diäthylmalonitril werden mit 13,7 kg Methylharnstoffnitrat und 4,6 kg Natrium in 100 l Alkohol gelöst, 3 1/2 Stunden im Autoklaven auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man vom Natriumnitrat und dampft den Alkohol ab. Den Rückstand löst man in Wasser und fällt mit Eisessig aus und wäscht mit Wasser. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther erhält man die Substanz

rein. Sie zersetzt sich allmählich oberhalb 215°. Sie ist löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien, schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. Durch Erhitzen mit Säuren erhält man daraus 5-Diäthyl-N-methylbarbitursäure.

Beispiel 4.

Dipropylmalonitril und Harnstoff.

7,5 kg Dipropylmalonitril werden zusammen mit 3 kg Harnstoff und 1,15 kg Natrium, welches in 25 l Alkohol gelöst ist, 4 Stunden auf 100° erhitzt. Durch nachherigen Zusatz von 3 l Essigsäure zur alkoholischen Lösung erhält man einen dicken Niederschlag. Nach Verdunsten des Alkohols wird die Masse mit Wasser durchgerührt, etwas erwärmt und dann abgesaugt, schließlich mit

Wasser gewaschen, um alles Natriumacetat zu entfernen. Die Ausbeute betrug 8,5 kg, also etwa 80 pCt der Theorie. Die Substanz schmilzt unter Aufschäumen bei etwa 302° (308° korr.). Sie löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Äther, Ammoniak, leicht in Säuren. 1,5 kg lieferten beim 3 stündigen Erhitzen mit 30 prozentiger Schwefelsäure auf 100° C 1,2 kg aus verdünntem Alkohol umkristallisierter Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 144 bis 145° C.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diiminobarbitursäuren durch Kondensation von Malonitril oder seinen am Kohlenstoff mono- oder dialkylierten Derivaten mit Harnstoff, sowie dessen Derivaten und Homologen unter Benutzung von Kondensationsmitteln, wie Metallalkoholate, der Metalle selbst oder deren Amide.

No. 162657. (M. 24418.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2·4-Diimino-6-oxypyrimidinen.

Vom 10. November 1903.

Ausgelegt den 10. April 1905. — Erteilt den 3. Juli 1905.

Durch Patent 158592 der Kl. 12 p ist ein Verfahren zur Darstellung von Dialkyldiiminobarbitursäuren durch Kondensation von Dialkylcyanessigestern mit Guanidin unter Zuhilfenahme von Alkalialkoholaten geschützt. Wie sich durch neuere Versuche herausgestellt hat, läßt sich die gleiche Kondensation erreichen, wenn man die Alkalialkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt. Auch in diesem Falle entstehen glatt die Dialkyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidine.

Beispiel 1.

Zu einem innigen Gemisch von 11 Teilen Natriumamid und 10 Teilen absolut trockenem, salzsaurem Guanidin werden 17 Teile Diäthylcyanessigestern gegeben. Die Masse erwärmt sich bald von selbst, durch Kühlung von außen wird die Reaktion in mäßigen Grenzen gehalten. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird 5 bis 6 Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die Schmelze wird hierauf in Wasser gelöst und das gebildete Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin in bekannter Weise isoliert. Dieses kann nach einmaliger Reinigung durch den Schmelzpunkt sowie durch Überführung in die bekannte C-C-Diäthylbarbitursäure identifiziert werden.

An Stelle von salzsaurem Guanidin können auch andere geeignete Salze oder die freie Base Verwendung finden; ebenso kann die Reaktion anstatt in oben beschriebener Weise in Gegenwart von Benzol oder anderer indifferenten Lösungsmittel ausgeführt werden.

Beispiel 2.

17 Teile Diäthylcyanessigestern werden für sich oder bei Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie trockenem Benzol oder dergl., mit 6,9 Teilen fein verteilten Natriums und 10 Teilen salzsauren Guanidins oder der entsprechenden Menge freier Base versetzt. Die Reaktion wird, wenn nötig, durch Erwärmen eingeleitet und durch Kühlung gemäßigt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird nahezu alles Natrium aufgenommen und das gebildete Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin in üblicher Weise isoliert.

Beispiel 3.

Ein molekulares Gemisch von trockenem, fein zerriebenem salzsaurem Guanidin und Natriumamid wird mit der gleichen Menge Xylol übergossen und hierzu unter sorgfältiger Kühlung die einem Molekül ent-

sprechende Menge Dipropylcyanessigester gegossen. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch 4 bis 5 Stunden im Ölbad auf 120 bis 150° erwärmt. Die Reaktionsmasse wird sodann von dem Xylol durch Abdestillieren oder auf andere geeignete Weise befreit und die rückständige Salzmasse in Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung fällt Essigsäure das Dipropyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin. Dieses kann durch Überführung in

die bekannte C-C-Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkte 146° identifiziert werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2·4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialkylierten Cyanessigestern und Guanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkaliamide oder freie Alkalimetalle verwendet.

No. 168405. (M. 24661.) Kl. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2·4-Diimino-6-oxypyrimidinen.

Zusatz zum Patente 162657 vom 10. November 1903.

Vom 20. Dezember 1903.

Ausgelegt den 26. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen über Kondensationen mit Dialkylcyanessigestern wurde gefunden, daß die Kondensation von Dialkylcyanessigsäureestern mit Guanidin auch ohne Zusatz eines Kondensationsmittels, wie Alkalialkoholaten oder dergleichen, vonstatten geht. Das so erhaltene Produkt zeichnet sich vor den unter Beihilfe von Kondensationsmitteln hergestellten durch große Reinheit aus. Da die freie Base unter geeigneten Bedingungen aus der Reaktionsflüssigkeit in reinem Zustande auskristallisiert, so ist die Aufarbeitung sehr vereinfacht.

Daß die vorstehend beschriebene Kondensation, die bereits beim Cyanessigester ausgeführt ist (vergl. die Patentschrift 115253, Kl. 12p), auch bei dessen Dialkylderivaten möglich sein würde, ist um so auffälliger, als die Dialkylcyanessigester sich in ihrer Reaktionsfähigkeit sehr erheblich von ihrer nicht alkylierten Muttersubstanz unterscheiden, und zwar ausnahmslos in dem Sinne, daß die Dialkylderivate schwerer reagieren. So gibt z. B. Cyanessigester, Harnstoff und Natriumäthylat schon in der Kälte Iminobarbitursäure, Dialkylcyanessigester unter gleichen Bedingungen nur Dialkylcyanacetylharnstoff. Es war also in keiner Weise vor auszusehen, daß das stark basische Guanidin schon ohne Zusatz von alkalischen Kondensationsmitteln mit Dialkylcyanessigester ganz analog wie mit Cyanessigester unter Ringschließung und Bildung eines Pyrimidinderivates reagieren würde.

Beispiel 1.

5-Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin.

3 kg Diäthylcyanessigsäureäthylester werden mit einer Lösung von 1,2 kg Guanidin

in 10 l Alkohol (oder 2,5 kg Guanidinhodanat und der zur Bindung der Säure genau nötigen Menge Natriumalkoholat in 14 l Alkohol) 5 Stunden auf 103 bis 108° C erhitzt. Schon in der Wärme scheidet sich reichlich Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin in harten Kristallen ab.

Durch Erhitzen mit Säuren kann aus diesem Rohprodukt quantitativ 5-Diäthyl-2·4·6-trioxypyrimidin (Diäthylbarbitursäure) gewonnen werden, welche schon ohne besondere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Beispiel 2.

5-Dipropyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin.

3 kg Dipropylcyanessigester vom Siedepunkt 235 bis 239° C werden mit 2,250 kg Guanidinhodanat (1¼ Mol.) und 440 g Natrium (1¼ Mol.) in 12 l Alkohol zur Bindung der Rhodanwasserstoffsäure 5 Stunden auf 103 bis 108° C erhitzt. Es scheidet sich reichlich 5-Dipropyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin aus. Dieses gibt mit verdünnter Säure erhitzt Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 145° C (korr.), die also identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure ist.

Beispiel 3.

5-Dimethyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin.

a) 3 kg Dimethylcyanessigester (1 Mol.) werden mit 3,150 kg Guanidinhodanat (1¼ Mol.) und 617 g Natrium (1¼ Mol.), in 8 l Alkohol

gelöst, 5 Stunden auf 105 bis 106° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in prismatischen Kristallen ab, welche bei etwa 278° unter Aufschäumen schmelzen. Dieses Produkt wird durch dreistündiges Erhitzen mit 50prozentiger Schwefelsäure in Dimethylbarbitursäure übergeführt. Diese schmilzt bei 279° C.

b) 1,100 kg salzsaures Guanidin (1¼ Mol.), gelöst in 2 l Alkohol, werden mit einer Lösung von 290 g Natrium (1¼ Mol.) in 6 l Alkohol vermischt, das Chlornatrium abfiltriert und die Lösung des freien Guanidins mit 1,410 kg Dimethylcyanessigester (1 Mol.) 4 Stunden auf 105° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht

alsdann wie unter a) angegeben ist. Es wird dieselbe reine Dimethylbarbitursäure erhalten.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 162657, Kl. 12 p, geschützten Verfahrens zur Darstellung von am Kohlenstoff dialkylierten 2·4-Diimino-6-oxypyrimidinen aus dialkylierten Cyanessigestern und Guanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Komponenten ohne Zusatz eines Kondensationsmittels aufeinander einwirken läßt.

No. 174178. (M. 27040.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

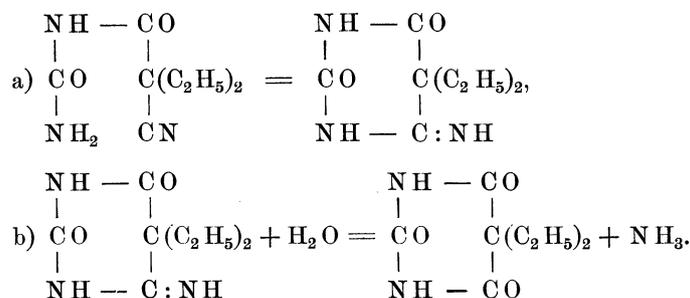
Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 29. Oktober 1904.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

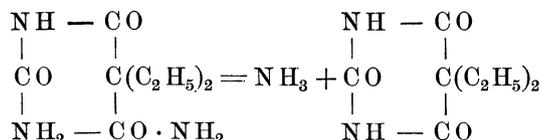
Im Patent 162280, Kl. 12 o, ist angegeben, daß Cyandiäthylacetylharnstoff durch Erhitzen mit konzentrierten Säuren in Diäthylmalonursäureamid übergeht. Aus dem Patent 165225 geht dann weiter hervor, daß bei dieser Reaktion auch Diäthylbarbitursäure entsteht. In der letztgenannten Patentschrift ist aber nicht angegeben, auf welche Weise dieser Körper

entstanden ist. Eine doppelte Deutung ist möglich. Man kann annehmen, daß der Cyandiäthylacetylharnstoff sich vorerst zu Imino-diäthylbarbitursäure kondensiert, und daß diese nachträglich unter Abspaltung von Ammoniak in Diäthylbarbitursäure übergeht nach den Gleichungen:



Der Vorgang kann aber ebensogut auf folgende Weise seine Erklärung finden. Durch die Einwirkung konzentrierter Säuren verwandelt sich der Cyandiäthylacetylharnstoff

in Diäthylmalonursäureamid, und dieses gibt bei weiterer Einwirkung der Säuren nach der Gleichung



unter Abspaltung von Ammoniak die Diäthylbarbitursäure. Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, werden gleiche Mengen

Cyandiäthylacetylharnstoff einerseits und Imino-diäthylbarbitursäure unter ganz gleichen Bedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure

erhitzt. Aus Cyandiäthylacetylarnstoff war Diäthylmalonursäureamid und Diäthylbarbitursäure entstanden. Die Iminodiäthylbarbitursäure konnte unverändert regeneriert werden, indem die Reaktionsmasse nach dem Erkalten auf Eis gegossen wurde, um so eine Erwärmung und nachträgliche Abspaltung von Ammoniak aus der Iminodiäthylbarbitursäure zu verhindern.

Daß aus Diäthylmalonursäureamid Diäthylbarbitursäure entsteht, war deshalb wahrscheinlich, weil, wie aus dem Patent 165225 zu ersehen ist, durch längeres Erhitzen des Cyandiäthylacetylarnstoffs mit Säuren sich die Ausbeute an Diäthylbarbitursäure steigert.

Diese Erwägungen führten zu den bisher noch nicht angestellten Versuchen, reines Diäthylmalonursäureamid mit konzentrierten Säuren zu behandeln. Es konnte festgestellt werden, daß hierbei Diäthylbarbitursäure entsteht. Diese neue Tatsache bildet zugleich eine wissenschaftliche Erklärung der Ergebnisse, die im Patent 165225 niedergelegt sind.

Es können bei dem vorliegenden Verfahren ebensogut Mineralsäuren als auch organische konzentrierte Säuren, z. B. Benzolsulfosäuren und Naphthalintrisulfosäuren, Anwendung finden.

Beispiel 1.

Erhitzt man Diäthylmalonursäureamid mit der zwei- bis fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden auf ungefähr 100 bis 110° und gießt dann die erkaltete Lösung auf Eis, so scheidet sich Diäthylbarbitursäure aus. Von etwa noch vorhan-

denem Ausgangsmaterial und nebenbei entstandener Diäthylmalonursäure kann dieser Körper durch verdünnte Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit leicht getrennt werden. Aus der alkalischen Lösung wird er durch Neutralisation mit Essigsäure oder durch Verdunsten des Ammoniaks wieder gefällt.

Selbstverständlich braucht das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylcyanacetylarnstoff gebildete Diäthylmalonursäureamid nicht erst abgeschieden und rein dargestellt zu werden, wie es in diesem Beispiel geschieht. Es genügt vielmehr, wenn man das aus Cyandiäthylacetylarnstoff bei kurzer Einwirkung von Säuren entstehende Rohprodukt, welches im wesentlichen aus Diäthylmalonursäureamid besteht, längere Zeit mit den Säuren erhitzt.

Beispiel 2.

Erhitzt man Diäthylmalonursäureamid mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf 120° und verdampft dann zur Trockene, so erhält man neben Diäthylmalonursäure Diäthylmalonylarnstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonursäureamide mit konzentrierten Säuren erhitzt.

Fr. P. 354452 vom 20. März 1905.

No. 165222. (C. 12225.) Kl. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren.

Zusatz zum Patente 156384 vom 12. Juli 1903.

Vom 10. November 1903.

Ausgelegt den 29. Juni 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Durch das Hauptpatent 156384 ist ein Verfahren geschützt, welches die Darstellung von Dialkyliminobarbitursäuren durch Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Dialkylcyanessigester und Harnstoff zum Gegenstande hat. Weitere Versuche haben nun ergeben, daß man als Kondensationsmittel an Stelle der Alkalialkoholate ebensogut Alkaliamid oder Alkalimetalle anwenden kann.

Beispiel 1.

17 Teile Diäthylcyanessigester werden zu einem innigen Gemisch von 10 Teilen

trockenem Harnstoff und 11 Teilen Natriumamid gegeben. Es tritt beträchtliche Erwärmung ein. Nachdem die Hauptreaktion vorüber, wird mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und die gebildete Iminobarbitursäure in der im Hauptpatent angegebenen Weise isoliert.

An Stelle von Harnstoff können auch dessen Derivate Verwendung finden, z. B. Methylarnstoff, wobei sodann die entsprechenden Derivate der Iminobarbitursäure entstehen. Ebenso können an Stelle des freien Harn-

stoffes dessen Salze in Anwendung gebracht werden.

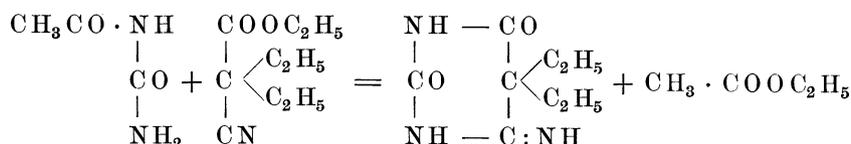
Beispiel 2.

17 Teile Diäthylcyanessigester werden unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln mit 4,6 Teilen fein verteiltem Natrium und 10 Teilen Harnstoff in Reaktion gebracht. Dieses kann geschehen, indem das Natrium mit dem Diäthylcyanessigester und Harnstoff gleichzeitig übergossen und durchgeschüttelt wird, oder indem man diese Körper in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie Benzol, zur Reaktion bringt. Das Natrium geht allmählich in Lösung und ist nach mehrstündigem Erwärmen nahezu vollständig verbraucht. Das Reaktionsprodukt kann sodann durch vorsichtiges Lösen

in Wasser und Neutralisieren mit Säuren nach den schon angegebenen Methoden auf Iminobarbitursäure verarbeitet werden.

Beispiel 3.

Ein inniges Gemisch von 10 Teilen Acetylharnstoff und 10 Teilen Natriumamid wird vorsichtig mit der doppelten Menge trockenen Xylols versetzt. Hierauf werden 17 Teile Diäthylcyanessigester zugegeben und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 100 bis 120° gesteigert. Nach 3 bis 4 stündigem Erhitzen läßt man erkalten und verarbeitet die Masse nach der in Beispiel 1 angegebenen Weise. Es entsteht gemäß der Gleichung:



die Diäthyliminobarbitursäure.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 156384 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren aus Dialkylcyanessigester und Harnstoff, darin bestehend, daß die Kondensation zwischen Dialkylcyanessigester und Harnstoff, für welches letzteren auch dessen

Derivate verwendet werden können, anstatt durch Metallalkoholate durch freie Alkalimetalle oder deren Amide bewirkt wird.

Über die Kondensation von Diäthylcyanessigester mit Harnstoff usw. vergl. die ausführlichen Mitteilungen von M. Conrad, Lieb. Ann. **340**, 310.

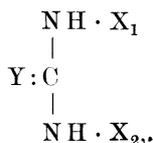
No. 185963. (M. 27789.) Kl. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.

Vom 6. Juli 1905.

Ausgelegt den 11. Februar 1907. — Erteilt den 29. April 1907.

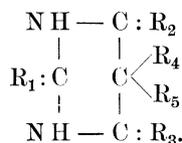
Es wurde gefunden, daß man an Stelle der bisher bei der Kondensation von Malonsäurederivaten mit Harnstoff oder Guanidin und deren Derivaten verwendeten alkalischen Kondensationsmittel mit Erfolg Carbid- bzw. Acetylenverbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel benutzen kann. Als erste Komponenten kommen Körper der allgemeinen Formel:



also beispielsweise Harnstoff, Methylharnstoff, Acetylharnstoff, Guanylharnstoff, Biuret, Allophanester, Thioharnstoff, Guanidin, Methylguanidin, Dicyandiamid (Cyanguanidin), als zweite Komponenten die meisten Malonsäure-, Cyanessigsäure- und Malonitrilderivate in Frage, also beispielsweise Malonester, Cyanessigester, Malonitril und deren Mono- und Dialkylderivate, Malonaminsäurederivate. Dabei kann man natürlich in vielen Fällen die Reaktion in mehreren Phasen verlaufen lassen bzw. solche Zwischenprodukte anwenden, die beim Verlauf intermediär auftreten. Man kann z. B. Harnstoff und Diäthylcyanessigester zunächst zum Diäthyleyanacetylharnstoff kondensieren

und dann erst den Pyrimidinring schließen, ebenso wie die Reaktion unmittelbar in einer Operation ausgeführt werden kann.

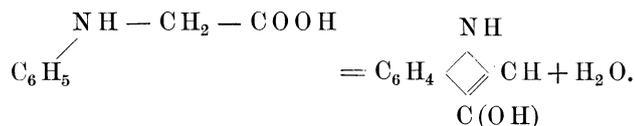
Es liegt auf der Hand, daß je nach Art der verwendeten Komponenten die Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Dauer des Erhitzens usw., in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Das Ergebnis ist aber immer dasselbe: Bildung von Pyrimidinderivaten der allgemeinen Formel:



Es ist dabei zu beachten, daß am Stickstoff hängende Reste von Verbindungen saurer

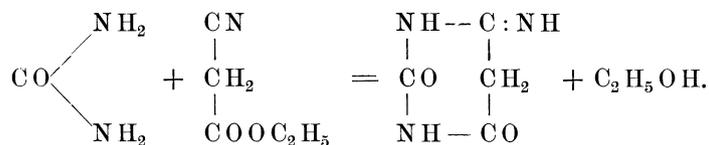
Natur entsprechend der leichten Verseifbarkeit acylierter Aminokörper häufig schon durch die verseifende Kraft der als Kondensationsmittel benutzten Carbide bzw. Acetylenverbindungen abgespalten werden, so entsteht z. B. aus Biuret und Diäthylmalonester unmittelbar Diäthylbarbitursäure, und aus Acetylharnstoff und Diäthylcyanessigester 5-Diäthyl-4-imino-2,6-dioxyypyrimidin (Diäthyliminobarbitursäure).

Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem aus der britischen Patentschrift 26061/1901 bekannt gewordenen. In dieser Patentschrift ist die Kondensation von Phenylglycin und dessen Derivaten zu Indoxyl unter Verwendung von Metallcarbiden beschrieben, z. B.:



Aus der, wie vorstehende Gleichung zeigt, inneren Kondensation eines aromatischen Körpers, welche sich praktisch nur mit Hilfe von Ätzalkalien oder anderen alkalischen Körpern als Flußmittel bei höherer Temperatur ausführen läßt, konnte man in keiner Weise voraussehen, wie Carbide oder Acetylenverbin-

dungen von Alkali oder Erdalkalimetallen auf die bei dem vorliegenden Verfahren in Frage kommenden Mischungen von völlig anders zusammengesetzten Körpern, wie Cyanessigester, Dialkylmalonester usw., einerseits und Harnstoff, Thioharnstoff usw. andererseits wirken würden; z. B.



Ein glatter Verlauf derartiger Kondensationen zu Pyrimidinderivaten war um so weniger vorzusehen, als, wie in der obenerwähnten britischen Patentschrift auf Seite 3, Zeile 15 angegeben ist, Metallcarbide auf die organischen Körper äußerst heftig einwirken, und daß man deshalb bei Verwendung von viel empfindlicheren organischen Körpern, als Glycinderivaten, wie Cyanessigester, Dialkylmalonester, einerseits und Harnstoff und dergleichen andererseits im vorliegenden Falle keine glatte Kondensation, sondern eine Zerstörung dieser Produkte erwarten müßte, während man aber doch, wie oben gezeigt, die Reaktion sogar bei einem bestimmten Punkte festhalten kann und es dadurch möglich ist, sie in mehreren Phasen verlaufen zu lassen und die dabei entstehenden Zwischenprodukte zu isolieren.

Soweit die erhaltenen Pyrimidinderivate

nicht Dialkylbarbitursäuren sind, sondern ein oder mehrere Sauerstoffatome durch die Imino-Gruppe oder eine substituierte Imino-Gruppe ersetzt enthalten, können sie durch verseifende oder analog wirkende Mittel in Dialkylbarbitursäuren übergeführt werden.

Beispiel 1.

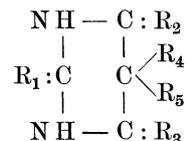
13 Teile Cyanessigester werden zu einem Gemisch von 6 Teilen Harnstoff und 5 Teilen Natriumcarbid in 50 Teilen Xylol hinzugefügt. Sogleich beginnt lebhafte Reaktion; wenn diese nachläßt, wird die Kondensation durch 4 stündiges Erwärmen auf 100° beendet. Nach dem Verdünnen mit Äther wird filtriert und der mit Äther gewaschene Niederschlag in Wasser gelöst. Aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung fällt Essigsäure die 4-Imino-

barbitursäure als farblosen kristallinischen Niederschlag, der das bekannte Verhalten gegen Säuren und Alkalien zeigt und mit Nitrit und Essigsäure die charakteristische rote Isonitrosoverbindung liefert.

Beispiel 2.

21,5 Teile Dialkylmalonester werden unter Zugabe von Xylol mit einem Gemische von 6 Teilen Harnstoff und 5 Teilen Natriumcarbid verrührt. Die Reaktion beginnt langsam, wird aber bald sehr lebhaft; wenn sie beendet ist, wird filtriert, der Niederschlag in Eiswasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und mit Salzsäure angesäuert. Es erfolgt alsdann Fällung von Diäthylbarbitursäure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 191° zeigt.

Patent-Anspruch:
Verfahren zur Darstellung von Pyrimidin-derivaten der allgemeinen Formel:



durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder deren Derivaten bzw. Substitutionsprodukten mit Malonsäureestern, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern, Malonitrilen oder den Mono- und Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen des Acetylens verwendet.

No. 165693. (M. 24918.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

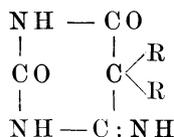
Verfahren zur Überführung von 5-alkylierten Diaminoxy- und Triaminopyrimidinen in die entsprechenden Barbitursäurederivate.

Zusatz zum Patente 156385 vom 12. Juli 1903.

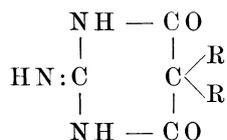
Vom 11. Februar 1904.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Frühere Untersuchungen haben ergeben, daß man die Iminobarbitursäuren

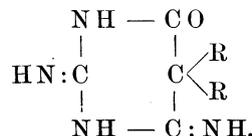


(vergl. z. B. auch die amerikanische Patentschrift 744732) und die Dialkylmalonylguanidine



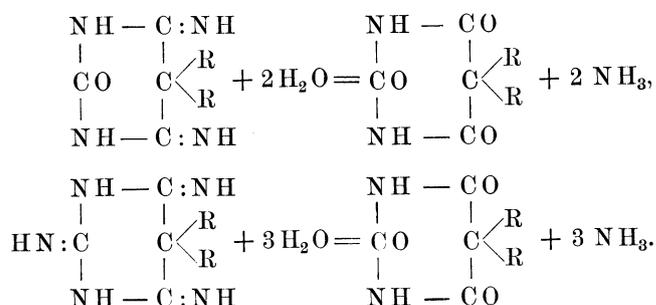
durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in die entsprechenden Barbitursäuren umwandeln kann.

Aus der amerikanischen Patentschrift 750627 ist auch bekannt geworden, daß die gleiche Reaktion möglich ist bei den Dialkyliminomalonylguanidinen von der Formel



Es war aber noch nicht bekannt, daß auch Diiminobarbitursäuren von anderer Zusammensetzung und auch Triiminobarbitursäuren sich ebenfalls leicht durch verdünnte Säuren in die entsprechenden Barbitursäuren überführen lassen. Es war dies auch bei den Triiminobarbitursäuren nicht ohne weiteres vorauszu- sehen. Im Gegenteil hätte man annehmen können, daß infolge der Anhäufung der Imino- gruppen eine Lockerung der Struktur des Pyrimidinringes und bei dem Versuch der Verseifung eine Sprengung des Ringes erfolgen würde. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die Di- und Triiminobarbitursäuren, welche durch Kondensation von Alkylmalonitrilen mit Harnstoff bzw. Guanidin entstehen, gleich leicht verseift werden können, wobei eben- falls unter Abspaltung von Ammoniak die Iminogruppen gegen Sauerstoff ausgetauscht werden.

Folgende Gleichungen veranschaulichen den Vorgang:



Die auf diese Weise entstehenden Barbitursäuren unterscheiden sich in nichts von denjenigen, welche durch Verseifung der Dialkyliminobarbitursäuren und der Dialkylmalonylguanidine dargestellt werden können. Es ist damit ein neuer Weg eröffnet, zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren zu gelangen.

Als Ammoniak abspaltende Mittel können die verschiedensten Säuren dienen. Wendet man anstatt der dialkylierten Verbindungen Monoalkyldi- oder -triiminobarbitursäuren an, so erhält man durch Verseifung die bekannten Monoalkylbarbitursäuren, welche sich auf übliche Weise alkylieren lassen und so auch wieder die wertvollen Dialkylbarbitursäuren ergeben.

Beispiel 1.

Das bei 272° schmelzende 5-Diäthyl-2-oxy-4·6-diiminopyrimidin, welches durch Kondensation von Diäthylmalonitril mit Harnstoff unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel entsteht, wird mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (etwa 30 prozentig) gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei. Man saugt ab, wäscht und kristallisiert aus heißem Wasser um. Die Substanz zeigt dann den Schmelzpunkt 191° C und alle anderen Eigenschaften der reinen Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

5-Diäthyl-2·4·6-triiminopyrimidin vom Schmelzpunkt 240° C, durch Kondensation von Diäthylmalonitril mit Guanidin gewonnen, wird mit verdünnter Salzsäure (etwa 1:3) im geschlossenen Gefäß 3 Stunden lang auf 120° C erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt. Man trennt von der Mutterlauge, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus heißem Wasser um. Die gereinigte Substanz schmilzt bei 191° C und besitzt alle Eigenschaften der bekannten Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 3.

Das durch Erhitzen von Monoäthylmalonitril mit Guanidin in alkoholischer Lösung entstehende 5-Monoäthyl-2·4·6-triiminopyrimidin vom Schmelzpunkte 190° (korr.) wird mit verdünnter Salzsäure (etwa 1:3) im geschlossenen Gefäß einige Stunden auf 115 bis 120° erhitzt. Dann konzentriert man die Lösung durch Eindampfen, worauf sich nach dem Erkalten die Säure kristallinisch abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser ist sie rein. Die Monoäthylbarbitursäure schmilzt bei 194° C (korr.).

Beispiel 4.

Durch Erhitzen von Monopropylcyanacetamid mit Phosphorpentoxyd im Vakuum erhält man das bei 210° unter 750 mm Druck siedende Monopropylmalonitril als farbloses, schwach riechendes Öl. 10,8 g dieses Nitrils werden mit 6 g Harnstoff und 2,3 g Natrium, gelöst in 60 ccm Alkohol, 4 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt. Man filtriert von etwas Alkalikarbonat ab, dampft das Filtrat rasch ein, nimmt in Wasser auf und neutralisiert mit Essigsäure. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Auskochen mit Wasser und mit Alkohol gereinigt. Das 5-Monopropyl-2-oxy-4·6-diiminopyrimidin ist ein fast farbloses Kristallmehl, welches sich allmählich bei etwa 300°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Es löst sich in Säuren und in Alkalien, wird von siedendem Wasser, Alkohol, Äther nur wenig gelöst. Erhitzt man es mit der zehnfachen Menge 20 prozentiger Salzsäure 3 bis 4 Stunden auf 120°, so scheiden sich beim Abkühlen lange Nadeln ab, welche, aus Wasser umkristallisiert, bei 208° (korr.) schmelzen und die übrigen Eigenschaften der Monopropylbarbitursäure zeigen (E. Fischer und A. Dilthey, Ann. 335, 358).

Beispiel 5.

10 g 5-Diäthyl-4·6-diiminobarbitursäure werden mit einer Lösung von 50 g Oxalsäure (krist.) in 300 ccm Wasser 10 Stunden an-

Rückflußkühler gekocht. Zwecks Trennung von Oxalsäure und Ammoniumoxalat empfiehlt es sich, die gebildete Diäthylbarbitursäure mit Äther zu extrahieren und aus Wasser umzukristallisieren.

Die Ausbeute beträgt etwa 6 g.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 156385 geschützten Verfahrens zur Darstellung

der Barbitursäure und ihrer Homologen, darin bestehend, daß man an Stelle des 2·6-Dioxy-4-aminopyrimidins oder dessen Derivaten hier 5-Mono- und 5-Dialkyl-4·6-diamino-2-oxy-bezw. -4·6·2-triamino-pyrimidine (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) zwecks Überführung in die entsprechenden Alkylbarbitursäuren mit wäßrigen Säuren erhitzt.

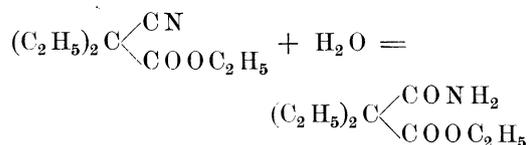
No. 163200. (C. 12585.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren und deren Derivaten.

Vom 18. März 1904.

Ausgelegt den 6. April 1905. — Erteilt den 24. Juli 1905.

Wenn man Dialkylcyanessigester mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so gehen sie unter Aufnahme von 1 Molekul Wasser in Dialkylmalonaminsäureester über nach folgender Gleichung:



(vergl. Patentschrift 162280 der Kl. 12 o). Diese Dialkylmalonaminsäureester lassen sich ebenso wie die Dialkylmalonsäureester durch alkalische Kondensationsmittel mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin, in Dialkylbarbitursäuren bezw. deren Derivate überführen. Es war dies nicht von vornherein vorauszusehen, da die Gruppe CONH_2 nicht notwendigerweise genau gleich der Gruppe COOC_2H_5 reagieren mußte. Aber nur in diesem Falle ließ sich die Bildung der Dialkylbarbitursäure erwarten. Die Art der Reaktion war zweifelhaft, um so mehr, da bis jetzt aus Dialkylmalonylamiden noch keine Dialkylbarbitursäuren gewonnen worden sind. Die Versuche haben nun ergeben, daß unter dem Einflusse der gleichen alkalischen Kondensationsmittel, nämlich der Alkoholate von Alkali- oder Alkaliermetallen, dieser Metalle selbst oder ihrer Amide die Kondensation von Dialkylmalonaminsäureester mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin wirklich in derselben Weise vor sich geht wie mit Dialkylmalonsäureestern. Die Kondensationsprodukte mit Thioharnstoff oder Guanidin können auf bekannte Weise in die wertvollen Dialkylbarbitursäuren übergeführt werden.

Es ist also durch die neue Reaktion ein weiterer Weg zur Darstellung der Dialkylmalonylharnstoffe gegeben.

Beispiel 1.

Zur Bereitung der Diäthylbarbitursäure werden 60 g Natrium in 4 l absolutem Alkohol gelöst und zur heißen Lösung 200 g Harnstoff und 470 g Diäthylmalonaminsäureester zugefügt. Das Gemisch wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt und dann der Alkohol abdestilliert. Der feste Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure zersetzt. Man erhält auf diese Weise 210 g Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

60 g Natrium werden in 4 l absolutem Alkohol gelöst und dazu 200 g Harnstoff gegeben. Dazu fügt man noch 480 g Dipropylmalonaminsäureester vom Schmelzpunkt 91°C und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden, löst man den festen Rückstand in Wasser und zersetzt mit Essigsäure oder Salzsäure. Man gewinnt auf diese Weise etwa 200 g Dipropylbarbitursäure vom Schmelzpunkte 145°C (korr.)

Beispiel 3.

Aus einer alkoholischen Lösung von 60 g Natrium, 200 g Thioharnstoff und 470 g Diäthylmalonaminsäureester werden bei gleicher Behandlung 350 g Diäthylmalonylthioharnstoff vom Schmelzpunkte 175°C gewonnen.

Beispiel 4.

Aus einer Lösung von 120 g Natrium, 240 g Guanidinchlorhydrat und 470 g Diäthylmalonaminsäureester werden unter den gleichen Bedingungen 250 g Diäthylmalonylguanidin erhalten. Dieses kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei Temperaturen von über

300° sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzen. Die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und in überschüssigem Ammoniak in der Wärme.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren und deren Derivaten, darin be-

stehend, daß man auf Dialkylmalonaminsäure-ester Harnstoff, bezw. Thioharnstoff oder Guanidin in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln einwirken läßt.

Fr. P. 344980 vom 20. Juli 1904. Vergl. M. Conrad und A. Zart, Lieb. Ann. **340**, 335.

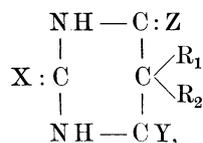
No. 175592. (W. 23405.) Kl. 12 p. DR. OTTO WOLFES IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

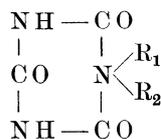
Vom 11. Februar 1905.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Einwirkung von Alkylnitriten auf die Iminoderivate am Kohlenstoff dialkylierter Pyrimidine der folgenden Formel



worin die mit X, Y und Z bezeichneten Stellen entweder sämtlich mit einer Iminogruppe bezw. die mit X bezeichnete Stelle mit einer substituierten Iminogruppe, wie z. B. = N · CN, oder = N · CH₃, oder die genannten Stellen nur zum Teil durch solche Gruppen (neben Sauerstoffatomen) besetzt sind, und R₁ und R₂ Alkylgruppen bedeuten die dialkylierten Barbitursäuren nachstehender Strukturformel:



erhält. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß die vorhandenen Iminogruppen, deren Zahl eins, zwei oder drei betragen kann, durch Sauerstoff ersetzt werden.

Die gemäß dem vorliegenden Verfahren vor sich gehende Reaktion ist nicht bedingt durch die Anwesenheit oder Mitwirkung von Wasser; im Gegenteil, sie verläuft auch bei Abwesenheit von Wasser ohne jede Schwierigkeit. Es ist somit ausgeschlossen, daß es sich um eine Hydrolyse handelt, wie bei dem Verfahren der französischen Patentschriften 343673, 343834, 345496, 345497, nach denen Iminogruppen aus Pyrimidinderivaten durch wäßrige Säuren abgespalten werden.

Nach den Angaben der französischen Patentschrift 346588 sollen Dialkylbarbitursäuren aus 5-Dialkyl-2-imino-4·6-dioxy-pyrimidinen (Dialkylmalonylguanidinen) durch Oxydation entstehen. Diese Angabe steht aber mit den experimentellen Tatsachen durchaus im Widerspruch. Durch solche Oxydationsmittel, bei welchen keine merkliche Hydrolyse vor sich gehen kann, z. B. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder Wasserstoffsperoxyd, gelingt die Überführung von Dialkylmalonylguanidinen in Dialkylbarbitursäuren nicht, während stark saure Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure, in der Hitze die Dialkylmalonylguanidine in Dialkylbarbitursäuren durch reine Hydrolyse überführen, wobei aus dem Reaktionsgemisch beim Übersättigen mit Alkali Ammoniak in großen Mengen entweicht.

Im Gegensatz zu diesen bekannten Verfahren beruht die Wirkung der Alkylnitrite anscheinend auf intermediärer Bildung eines unbeständigen Nitrosokörpers, der sogleich unter Stickstoffabspaltung weiter zersetzt wird. Wegen der Abwesenheit von Säuren können die Alkylnitrite unter keinen Umständen hydrolysierend wirken, während nach dem, was in vorstehendem Absatz gezeigt ist, auch von einer oxydierenden Wirkung nicht die Rede sein kann, da das Arbeiten in saurer Lösung fehlt.

Beispiel 1.

10 Teile 5-Diäthyl-2-imino-4·6-dioxy-pyrimidin werden mit 30 Teilen absolutem Äthylalkohol verrührt und danach mit 20 Teilen Amylnitrit etwa 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols und des überschüssigen Amylnitrites auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet sich die Diäthylbarbitursäure ab und

wird nach nochmaliger Kristallisation aus Wasser vollständig rein erhalten.

Beispiel 2.

Arbeitet man genau wie im Beispiel 1, nur mit der Maßgabe, daß man ohne Alkohol erhitzt, so ist das Ergebnis dasselbe.

Beispiel 3.

Ersetzt man in den Beispielen 1 und 2 das 5-Diäthyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidin durch das 5-Diäthyl-4-imino-2·6-dioxypyrimidin, so erhält man ebenfalls Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 4.

3 Teile 5-Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin werden mit 10 Teilen Amylnitrit 1 bis 2 Stunden auf 150° im geschlossenen Gefäß erhitzt. Beim Öffnen entweicht reichlich Stickstoff. Nach völligem Abdestillieren des Amylnitrits wird der Rückstand mit verdünntem Ammoniak digeriert, die Lösung angesäuert und der Niederschlag aus Wasser umkristalli-

siert, wobei man Diäthylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 189° erhält.

Beispiel 5.

Erhitzt man 1 Teil 5-Diäthyl-2-methylimino-4·6-dioxypyrimidin (dargestellt durch Kondensation von Diäthylmalonester und Methylguanidin) mit 5 Teilen Amylnitrit auf 150°, so geht das Pyrimidinderivat gleichfalls in Diäthylbarbitursäure über, die in üblicher Weise gereinigt wird.

In vorstehenden Beispielen kann das Amylnitrit durch andere Alkylnitrite ersetzt werden; ebenso können an Stelle der Diäthylderivate der Iminopyrimidine andere Dialkylderivate in die entsprechenden Barbitursäuren übergeführt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man CC-Dialkylmono-, -di- und -triiminobarbitursäuren oder deren in der 2-Iminogruppe durch Cyan bzw. Alkyl substituierte Derivate mit Alkylnitriten behandelt.

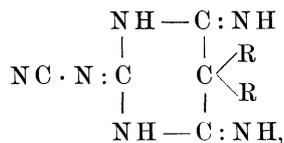
No. 175588. (F. 18672.) Kl. 12p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4·6-diiminopyrimidinen.

Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 10. Mai 1905. — Erteilt den 27. August 1906.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von dialkylierten Malonitrilen auf Dicyandiamid in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel in glatter Weise bisher unbekannte Pyrimidinderivate entstehen, denen aller Wahrscheinlichkeit nach die folgende Formel zukommt:



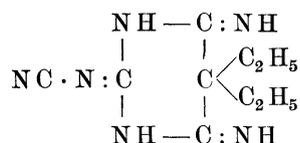
worin R Alkylradikale bedeutet. Daß sich diese Körper nach dem angegebenen Verfahren ohne Nebenreaktion bilden würden, war nicht zu erwarten, da bekanntlich (vergl. Richter, Organische Chemie, X. Aufl., Bd. 1, S. 484) die Konstitution des Dicyandiamids überhaupt noch nicht sicher feststeht. Die neuen alkylierten Pyrimidinderivate zeichnen sich außer-

dem sämtlich durch die überraschende und technisch wichtige Eigenschaft aus, daß sie beim Behandeln mit verseifenden Agentien glatt die darin enthaltenen stickstoffhaltigen Substituenten (Imino- bzw. Cyanamid-Gruppen) gegen Sauerstoff austauschen, wobei die bekannten wertvollen dialkylierten Barbitursäuren entstehen.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 12 Teilen Natrium in 500 Teilen Alkohol werden 42 Teile fein gepulvertes Dicyandiamid und 61 Teile Diäthylmalonitril zugegeben. Man erhitzt das so erhaltene Gemisch 6 Stunden im siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der sirupartige Rückstand in Wasser gelöst und aus der so erhaltenen Lösung das neue Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden.

Das so erhaltene Produkt, dem, wie oben angegeben, wahrscheinlich die folgende Formel zukommt:



kristallisiert aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 270°. Es ist schwer löslich in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es ist ziemlich leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren.

In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonitrilen.

Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkalialkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkalialkoholate anwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4·6-diiminopyrimidinen, darin bestehend, daß man dialkylierte Malonitrile in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf Dicyandiamid einwirken läßt.

A. P. 787360. Engelmann Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Vergl. D. R. P. 165223, S. 1088.

No. 175589. (F. 20986.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4·6-diiminopyrimidinen.

Zusatz zum Patente 175588 vom 19. März 1904.

Vom 6. Juli 1904.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Durch das Hauptpatent 175588 ist ein Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4·6-diiminopyrimidinen durch Kondensation von Dicyandiamid mit dialkylierten Malonitrilen mit Hilfe von alkalischen Mitteln geschützt, wobei die Reaktion durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade bewirkt wird.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Kondensation des Dicyandiamids mit den dialkylierten Malonitrilen in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln glatter und mit besserer Ausbeute vollzieht, wenn man statt der in dem Beispiel des Hauptpatentes angegebenen Bedingungen diese Reaktion unter Druck und bei höherer Temperatur ausführt.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 39 Teilen Kalium in 1000 Teilen absolutem Alkohol gibt man 42 Teile Dicyandiamid und 61 Teile Diäthylmalonitril. Das Gemisch wird 4 bis 5 Stunden im Autoklaven auf 120° erhitzt und nach dem Abdestillieren des Alkohols der Rückstand in Wasser gelöst. Durch Ansäuern wird das 2-Cyanimino-4·6-diimino-5-diäthylpyrimidin

abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt es bei 270°. Das neue Produkt ist schwer löslich in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es löst sich ziemlich leicht in verdünnten Alkalien und Säuren.

In ganz analoger Weise arbeitet man bei Anwendung von anderen dialkylierten Malonitrilen, wobei Produkte von ähnlichen Eigenschaften entstehen.

Anstatt der alkoholischen Lösung von Alkali-alkoholaten kann man auch andere alkalische Kondensationsmittel, wie z. B. freie Alkalimetalle, Natriumamid oder alkoholfreie Alkali-alkoholate anwenden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 175588 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4·6-diiminopyrimidinen durch Kondensation von Dicyandiamid mit dialkylierten Malonitrilen in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man hier die Reaktion bei höherer Temperatur und unter Druck vornimmt.

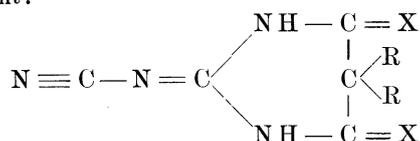
No. 165223. (F. 18673.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN v. d. M. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

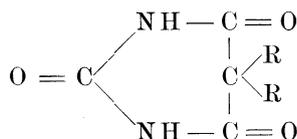
Vom 19. März 1904.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß die durch Einwirkung von Dicyandiamid in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf dialkylierte Cyanessigester oder Malonester bzw. Malonitrile entstehenden neuen Pyrimidinderivate, denen wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



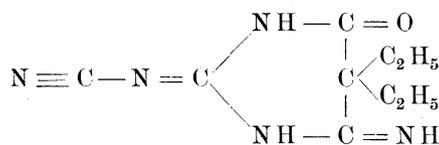
(worin R Alkylradikale, X Sauerstoffatome oder Iminogruppen bedeutet), die Eigenschaft haben, bei der Behandlung mit Säuren unter Austausch der in ihnen enthaltenen stickstoffhaltigen Substituenten (Cyanimid- bzw. Iminogruppen) gegen Sauerstoffatome glatt in die bekannten wertvollen Dialkylbarbitursäuren der Formel:



überzugehen. Dadurch ist ein neuer technisch äußerst wichtiger Weg zur Darstellung dieser wertvollen Hypnotika erschlossen. Aus dem Verlauf der in den amerikanischen Patentschriften 744732 und 750627 beschriebenen Abspaltung von Iminogruppen aus gewissen Iminoxy-pyrimidinen war die Möglichkeit einer glatten Überführung der hier verwendeten Cyaniminoderivate in die alkylierten Barbitursäuren nicht zu entnehmen.

Beispiel 1.

30 Teile der durch Kondensation von Diäthylcyanessigester mit Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Verbindung der wahrscheinlichen Formel:



das nach dem Umkristallisieren aus Wasser kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 265° dar-

stellt, werden mit 100 Teilen 20prozentiger Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie kristallinisch ab. Durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser wird sie völlig rein erhalten.

Beispiel 2.

10 Teile des durch Kondensation von Diäthylmalonsäureester und Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Diäthylidocyaminopyrimidins vom Schmelzpunkt 242° werden mit 30 Teilen 25prozentiger Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierbei scheidet sich die Diäthylbarbitursäure in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie ab. Sie wird aus Wasser umkristallisiert.

Beispiel 3.

20 Teile des durch Kondensation von Diäthylmalonitril und Dicyandiamid in Gegenwart von Alkalialkoholat erhältlichen Diäthylidimino-cyaniminopyrimidins vom Schmelzpunkt 270° werden mit 30 Teilen 40prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die Diäthylbarbitursäure scheidet sich hierbei in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie ab. Sie wird darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Beispiel 4.

10 Teile der durch Kondensation von Dipropylcyanessigester und Dicyandiamid in Gegenwart eines alkalischen Kondensationsmittels erhaltenen Dipropyliminocyaniminooxy-pyrimidins vom Schmelzpunkt 272° werden mit 30 Teilen 25prozentiger Bromwasserstoffsäure 4 Stunden auf 120° erhitzt. Die Dipropylbarbitursäure scheidet sich beim Erkalten in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie ab und wird darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Beispiel 5.

20 Teile des in Beispiel 1 erwähnten Cyaniminopyrimidins werden mit 30 Teilen

Oxalsäure und 100 Teilen Wasser 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die gebildete Diäthylbarbitursäure, die in einer Ausbeute von über 90 pCt der Theorie entstanden ist, abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der ganz analog konstituierten, aus anderen Dialkylcyanessigestern, dialkylierten Malonestern bezw. Malonitrilen erhältlichen Pyrimidinderivate.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die durch alkalische Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern oder Malonestern bezw. Malonitrilen mit Dicyandiamid erhältlichen Pyrimidinderivate mit Säuren behandelt.

A. P. 787360, 792886 vom 5. Januar 1905. M. Engelmann (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). Fr. P. 349320 vom 21. Dezember 1904.

No. 187990. (M. 27526.) KL. 12p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Zusatz zum Patente 165223 vom 19. März 1904.

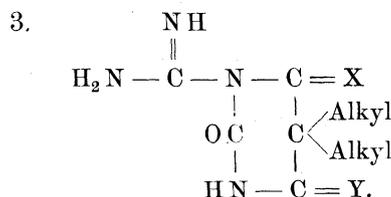
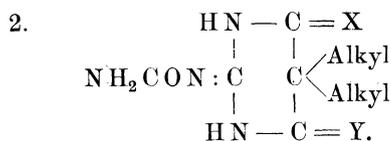
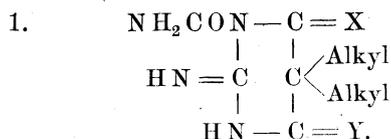
Vom 20. Oktober 1904.

Ausgelegt den 10. Mai 1906. — Erteilt den 24. Juni 1907.

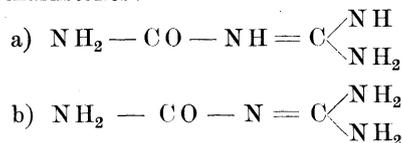
Die gemäß Patent 158591 mittelst Dicyandiamid erhältlichen Kondensationsprodukte lassen sich, wie im Hauptpatent 165223 beschrieben ist, durch hydrolysierende Mittel in CC-Dialkylbarbitursäuren umwandeln. Es wurde nun gefunden, daß man auch diejenigen Derivate, die aus Guanylharnstoff, der bekanntlich durch Einwirkung von Säuren auf Dicyandiamid entsteht, bei der Kondensation mit Dialkylmalonester, Dialkylmalonylhaloid, Dialkylcyanessigester, Dialkylmalonitril sich bilden, in gleicher Weise in CC-Dialkylbarbitursäuren überführen kann.

Bei der vorbezeichneten Kondensation, die mit oder ohne Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel ausgeführt wird, entstehen nicht einheitliche Produkte, was allem Anschein nach darauf zurückzuführen ist, daß der Guanylharnstoff in zwei tautomeren Formen reagiert und außerdem die eine Form teils mit dem Guanylfügel, teils mit dem Harnstofffügel in Kondensation zum Pyrimidinring treten kann und zwar mehr oder minder in der einen oder anderen Richtung, je nach der Natur der zweiten Komponente.

Es entstehen vermutlich Gemische nachfolgender typischer Substanzen:



Von den beiden möglichen Formeln des Guanylharnstoffes:



kann Formel a) die Kondensationsprodukte 1 und 3, Formel b) das Produkt 2 liefern, wobei X und Y Sauerstoff oder Imid, je nach der Natur der zweiten Komponente, bedeuten. Sämtliche einzelnen Substanzen des Gemisches lassen sich leicht und vollständig in CC-Dialkylbarbitursäuren überführen.

Beispiel 1.

10 Teile des durch Kondensation von salzsaurem Guanylharnstoff mit Diäthylmalonester

erhältlichen Gemisches von Kondensationsprodukten werden mit 30 Teilen Schwefelsäure von 50 pCt einige Zeit auf 100° erhitzt, wobei sich CC-Diäthylbarbitursäure bildet, die in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt wird.

Beispiel 2.

10 Teile des durch Kondensation von salzsaurem Guanylharnstoff mit Diäthylcyanessigester erhältlichen Gemisches von Kondensationsprodukten werden mit 30 Teilen Schwefelsäure von 50 pCt einige Zeit auf 100° erhitzt, wobei sich die Diäthylbarbitursäure abscheidet.

Beispiel 3.

10 Teile des Kondensationsproduktes aus Diäthylmalonester mit Guanylharnstoff werden mit 40 Teilen kristallisierter Oxalsäure und 300 Teilen Wasser am Rückflußkühler gekocht. Durch Ausschütteln der Lösung mit Äther und Umkristallisieren des Abdampfrückstandes aus Wasser werden große Kristalle von reiner Diäthylbarbitursäure erhalten.

Beispiel 4.

10 Teile des Kondensationsproduktes von Diäthylmalonitril mit Guanylharnstoff werden 4 Stunden mit 350 Teilen Salpetersäure (50 prozentig) am Rückflußkühler gekocht. Die dabei entstehende Diäthylbarbitursäure wird mit Äther ausgeschüttelt und durch Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch das Patent 165223 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man statt der dort verwendeten Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid, hier die entsprechenden Kondensationsprodukte aus Guanylharnstoff mit Dialkylderivaten des Malonesters, der Malonylhaloide, der Cyanessigester oder des Malonitrils mit Säuren behandelt.

Vergl. D. R. P. 171147 S. 1115.

No. 162219. (F. 18099.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

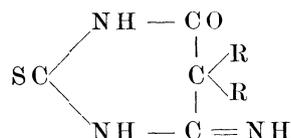
Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 22. Oktober 1903.

Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 13. Juli 1905.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung von am Kohlenstoff alkylierten Barbitursäuren gestattet die Gewinnung dieser wertvollen Körper in sehr glatter Weise. Es besteht darin, daß man die 2-Thio-4·6-dioxydialkylpyrimidine mit Oxydationsmitteln (wie Salpetersäure, salpetrige Säure, Wasserstoffsuperoxyd usw.) behandelt. Dadurch werden diese Thioverbindungen entschwefelt und so in die am Kohlenstoff dialkylierten Barbitursäuren übergeführt.

Die Ausgangsmaterialien sind dadurch erhältlich, daß man die durch Kondensation von dialkylierten Cyanessigestern mit Thioharnstoff entstehenden alkylierten Iminothiooxyypyrimidine der Formel:



verseift.

Beispiel 1.

23 Teile Natrium werden in 500 Teilen Alkohol gelöst und 170 Teile Diäthylcyanessigester sowie 76 Teile Thioharnstoff hinzugefügt. Nach sechsständigem Erhitzen im Wasserbad wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert und das so gebildete Natriumsalz des neuen Produktes durch verdünnte Essigsäure zersetzt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man den neuen Körper in Form von gelblich gefärbten nadelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 256°. Er ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und in wäßrigen Ätzalkalien.

Zur Verseifung werden darauf 50 Teile des so gewonnenen Iminothiooxyypyrimidins mit 100 Teilen 30prozentiger Schwefelsäure drei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene dialkylierte Thiooxyypyrimidin durch Filtration isoliert. Es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Zwecks Entschwefelung werden nunmehr 20 Teile dieses

Thiodioxypyrimidins langsam in 50 Teile reiner konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Die Oxydation vollzieht sich rasch unter Entwicklung roter Dämpfe von Untersalpetersäure. Nach beendigter Oxydation wird die überschüssige Säure mit Soda abgestumpft und der hierbei ausfallende entschwefelte Körper, welcher das bekannte Diäthyltrioxypyrimidin (die Diäthylbarbitursäure) darstellt, durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Beispiel 2.

Zu einer Lösung von 23 Teilen Natrium in 400 Teilen Alkohol gibt man 141 Teile Dimethylcyanessigester und 76 Teile Thioharnstoff und erhitzt das so erhaltene Gemisch zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und scheidet das 2-Thio-4-imino-5-dimethyl-6-oxy-pyrimidin durch Zusatz von verdünnter Salzsäure ab. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der so erhaltene Körper bei 215°. Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Zur Überführung des so erhaltenen 2-Thio-4-imino-5-dimethyl-6-oxy-pyrimidins in das entsprechende Thiodioxypyrimidinderivat erhitzt man 30 Teile dieser Verbindung mit 60 Teilen 25-prozentiger Salzsäure drei Stunden in siedendem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene dimethylierte Thiodioxypyrimidin abfiltriert. Es bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 240°. Zwecks Entschwefelung suspendiert

man 20 Teile dieses Körpers in 50 Teilen Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an und setzt bei etwa 50 bis 60° 250 Teile Wasserstoffsuroxydlösung zu. Die Umsetzung vollzieht sich unter Abscheidung von Schwefel. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages scheidet sich beim Erkalten das Dimethyltrioxypyrimidin (die Dimethylbarbitursäure) aus, das durch Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt werden kann.

Beispiel 3.

20 Teile des nach Beispiel 1 durch Behandeln des Diäthyliminothiooxy-pyrimidins mit Säuren erhaltenen Diäthylthiodioxypyrimidins vom Schmelzpunkt 182° werden in 150 Teilen 20-prozentiger Schwefelsäure gelöst und die so erhaltene Lösung in der Siedehitze allmählich mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 10 Teilen Natriumnitrit versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das so gebildete Diäthyltrioxypyrimidin (die Diäthylbarbitursäure) ab, das darauf durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Thioharnstoff mit Dialkylcyanessigestern und nachfolgende Verseifung erhaltlichen 2-Thio-4-6-dioxypyrimidinderivate mit Oxydationsmitteln behandelt.

Über den Ersatz von NH- durch O mittelst salpetriger Säure vergl. auch D. R. P. 189076 S. 1112.

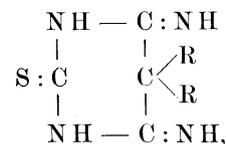
No. 171292. (F. 18120.) Kl. 12p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4-6-dioxypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten.

Vom 27. Oktober 1903.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

Durch Patent 158621 ist ein Verfahren zur Darstellung von Diiminothiopyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten geschützt, welches darin besteht, daß man Malonitril bezw. dessen Alkylsubstitutionsprodukte mit Hilfe von alkalischen Kondensationsmitteln mit Thioharnstoff kondensiert. Diese Diiminothiopyrimidine, denen folgende Konstitutionsformel zukommt:



worin R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, lassen sich nun, wie gefunden wurde, mit Leichtigkeit in die entsprechenden 2-Thio-4-6-dioxypyrimidine überführen.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Iminogruppen durch verseifend wirkende Agentien gegen Sauerstoff austauscht.

Beispiel 1.

50 Teile 2-Thio-4·6-diiminopyrimidin werden mit 100 Teilen 30 prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Thiodioxypyrimidin durch Filtration isoliert. Das Produkt zeigt die bekannten Eigenschaften.

Beispiel 2.

25 Teile 2-Thio-4·6-diimino-5-diäthylpyrimidin werden mit 100 Teilen konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird das so entstandene bekannte

2-Thio-4·6-dioxy-5-diäthylpyrimidin abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

In analoger Weise verfährt man, wenn man an Stelle des Diiminothiodiäthylpyrimidins andere am Kohlenstoff alkylierte Substitutionsprodukte des 2-Thio-4·6-diiminopyrimidins oder andere verseifende Agentien verwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4·6-dioxypyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten, darin bestehend, daß man das 2-Thio-4·6-diiminopyrimidin bezw. dessen C-Alkylsubstitutionsprodukte mit verseifenden Agentien behandelt.

A. P. 744732 vom 2. September 1903. Fr. P. 343834 vom 9. Juni 1904. Vergl. auch E. Merck. Fr. P. 343673, 345496, 345497.

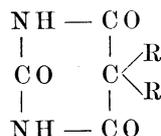
No. 180669. (F. 18029.) KL. 12p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 26. September 1903.

Ausgelegt den 10. Oktober 1904. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Im Patent 158592 ist die Darstellung der bisher unbekanntenen 5-Dialkyl-2·4-diimino-5-oxypyrimidine beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß diese Körper beim Behandeln mit Säuren glatt beide Iminogruppen gegen Sauerstoff austauschen und dabei in die bekanntlich sehr wertvolle hypnotische Eigenschaften aufweisenden Dialkyl-2·4·6-trioxy-pyrimidine (Dialkylbarbitursäuren) der Formel



übergehen. Dadurch ist ein neuer, technisch wichtiger Weg zur Darstellung dieser Körper erschlossen. Daß durch die bloße Einwirkung von Säuren eine glatte Abspaltung der beiden Iminogruppen eintritt, war durchaus nicht vorauszusehen.

Beispiel 1.

10 Teile 5-Diäthyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin werden mit 20 Teilen 50 prozentiger Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei scheidet sich die

Diäthylbarbitursäure in schön ausgebildeten Kristallen ab. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Diäthylbarbitursäure in reiner Form.

Beispiel 2.

20 Teile 5-Dimethyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidin werden mit 40 Teilen rauchender Salzsäure 4 Stunden im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt zu kleinen blättrigen Kristallen der Dimethylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 267° erstarrt. Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser umkristallisiert.

An Stelle von Schwefelsäure oder Salzsäure können auch andere Säuren Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die am Kohlenstoff alkylierten Dialkyl-2·4-diimino-6-oxypyrimidine mit wäßrigen Säuren behandelt.

Fr. P. 343834 vom 9. Juni 1904.

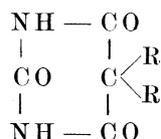
No. 173241. (F. 20192.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 13. Mai 1905.

Ausgelegt den 12. März 1906. — Erteilt den 5. Juni 1906.

Aus der amerikanischen Patentschrift 751724 ist es bekannt, daß, wenn man die durch Kondensation von Thioharnstoff mit Dialkylcyanessigestern erhaltlichen 2-Thio-4-imino-5-dialkyl-6-oxypyrimidine zunächst mit Säuren und dann mit Oxydationsmitteln behandelt, die Iminogruppe und der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht werden und so die bekanntlich sehr wertvolle hypnotische Eigenschaften aufweisenden Dialkyl-2·4·6-trioxypyrimidine (Dialkylbarbitursäuren) der Formel:



entstehen.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß es zur Erzielung des angegebenen Resultates der Anwendung von Oxydationsmitteln gar nicht bedarf, daß man vielmehr die genannten Thiominoverbindungen durch bloßes Erhitzen mit nicht oxydierend wirkenden Säuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure usw., in die Dialkylbarbitursäuren überführen kann. Dadurch ist ein neuer, technisch wichtiger Weg zur Darstellung dieser Körper erschlossen. Daß durch diese bloße Einwirkung von Säuren eine glatte Abspaltung der Iminogruppe und des Schwefels eintritt, war durchaus nicht vorauszusehen. Die Reaktion verläuft dabei in der Weise, daß sich zunächst unter Abspaltung der 4-Imino-Gruppe das 2-Thio-4·6-dioxy-5-dialkylpyrimidin bildet, das dann bei weiterer Einwirkung der Säuren in die Dialkylbarbitursäure übergeht.

Beispiel 1.

20 Teile 5-Diäthyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin werden mit 80 Teilen rauchender Salzsäure 5 Stunden im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Diäthylbarbitursäure abfiltriert. Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser umkristallisiert.

Beispiel 2.

5 Teile 5-Dipropyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin werden 20 Stunden mit 100 Teilen 40 prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Dipropylbarbitursäure kristallinisch aus. Sie wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Beispiel 3.

5 Teile 5-Dimethyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidin werden 10 Stunden im geschlossenen Rohr mit 100 Teilen 70 prozentiger Essigsäure auf 150° erhitzt. Die Dimethylbarbitursäure scheidet sich nach dem Erkalten ab und wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxypyrimidine so lange mit nicht oxydierend wirkenden Säuren behandelt, bis nicht nur die Iminogruppe, sondern auch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist.

A. P. 809362 vom 16 Oktober 1905, M. Engelmann (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.). E. P. 18582 (1905). Fr. P. 343976 Zusatz vom 12. September 1905. Vergl. auch D. R. P. 158621 B. VII, S. 666.

No. 163136. (F. 18712.) Kl. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.

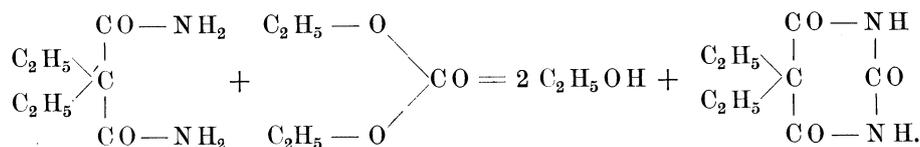
Vom 30. März 1904.

Ausgelegt den 20. April 1905. — Erteilt den 17. Juli 1905.

Während es, wie festgestellt wurde, nicht möglich ist, zwischen Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern mit Hilfe von Alkalien eine Kondensation zu erzielen,

vielmehr dabei vollständige Verseifung unter Alkohol- und Ammoniakabspaltung eintritt, gelingt es dagegen bei Anwendung von Alkali-alkoholat völlig glatt, die genannten Körper unter Ringschluß zu den wertvollen Dialkyl-

barbitursäuren zu kondensieren. Die Reaktion vollzieht sich z. B. bei Anwendung von Diäthylmalondiamid und Diäthylkarbonat nach folgender Gleichung:



Durch einfaches Erhitzen der Komponenten, analog der Darstellung der Parabansäure aus Oxamid und Diphenylkarbonat (Comptes rendus 1899, Bd. 129, S. 834), kann, wie festgestellt wurde, die Kondensation nicht ausgeführt werden, da hierbei überhaupt keine Reaktion stattfindet.

Beispiel 1.

Zu einer Lösung von 46 Teilen Natrium in 800 Teilen absolutem Alkohol gibt man 158 Teile Diäthylmalondiamid und 118 Teile Kohensäurediäthylester und erhitzt die so erhaltene Mischung 4 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 120°. Nach dem Erkalten wird das diäthylbarbitursäure Natrium abfiltriert und mit Säuren zerlegt. Durch Umkristallisieren erhält man die Diäthylbarbitursäure in reiner Form mit den bekannten Eigenschaften.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 118 Teilen Diäthylkarbonat, 158 Teilen Diäthylmalondiamid und 140 Teilen festem Natriumäthylat wird 4 bis 5 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Reaktionsmasse in Wasser und säuert an, wobei sich die Diäthylbarbitursäure kristallinisch abscheidet.

Beispiel 3.

Zu einer Lösung von 4,6 Teilen Natrium in 80 Teilen Alkohol gibt man 21 Teile Diphenylkarbonat und 16 Teile Diäthylmalondiamid und erhitzt das so erhaltene Gemisch im geschlossenen Gefäße auf 120°. Nach etwa 4 Stunden filtriert man die Diäthylbarbitursäure ab, welche man durch Umkristallisieren aus Wasser reinigt.

Beispiel 4.

Zu einer Lösung von 46 Teilen Natrium in 800 Teilen absolutem Alkohol gibt man

130 Teile Dimethylmalondiamid und 118 Teile Diäthylkarbonat und erhitzt das so erhaltene Gemenge 4 Stunden im geschlossenen Gefäße auf 120°. Nach dem Abkühlen wird das dimethylbarbitursäure Natrium abfiltriert und mit Säure versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Dimethylbarbitursäure bei 275°.

Beispiel 5.

Zu einer Lösung von 78 Teilen Kalium in 1200 Teilen absolutem Alkohol gibt man 186 Teile Dipropylmalondiamid und 90 Teile Dimethylkarbonat und erhitzt das so erhaltene Gemenge 3 bis 4 Stunden im Autoklaven auf 120°. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das so erhaltene Kaliumsalz mit Säure zerlegt. Die freie Dipropylbarbitursäure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 145°.

In analoger Weise erhält man andere Dialkylbarbitursäuren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohensäureester in Gegenwart von Alkali-alkoholaten einwirken läßt.

Fr. P. 353278 vom 8. Februar 1905, A. P. 789902 vom 26. Februar 1905, Engelmann (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.). Annähernd das gleiche Verfahren ist beschrieben im Fr. P. 349814 vom 12. April 1904, A. P. 798863 vom 10. Januar 1905, Altschul (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin) und Fr. P. 350428 vom 27. Dezember 1904, A. P. 790263 vom 21. Februar 1905, Preiswerk (Gesellschaft für chem. Ind. in Basel).

Über die analoge Kondensation von Dialkylmalondiamiden mit Phenylkarbonat oder Phenyläthylkarbonat vergl. D. R. P. 168553 S. 1109, mit Phosgen D. R. P. 167332, S. 1118.

No. 168406. (F. 19072.) KL. 12p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.

Zusatz zum Patente 163136 vom 30. März 1904.

Vom 7. Juli 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Im Hauptpatent 163136 wurde ein Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Gegenwart von Alkali-alkoholaten einwirken läßt.

Es wurde nun gefunden, daß man in diesem Verfahren mit demselben Erfolge die Alkali-alkoholate durch Alkalimetalle oder deren Amide ersetzen kann. Die glatte Ausführbarkeit dieses Verfahrens war mit Rücksicht auf die im Hauptpatent bereits näher dargelegte Verschiedenartigkeit der Wirkungsweise der verschiedenen alkalischen Agentien gegenüber den hier in Reaktion gebrachten Körpern nicht vorauszusehen.

Beispiel 1.

In eine Mischung von 15 Teilen Diäthylkarbonat und 16 Teilen Diäthylmalonyldiamid werden 4,6 Teile Natrium nach und nach eingetragen. Man erhitzt darauf die so erhaltene Mischung im Ölbad auf 90 bis 100°. Nachdem die hierbei eintretende heftige Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch einige Zeit auf 140°. Das so erhaltene braun gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und aus dieser Lösung die Diäthylbarbitursäure durch Ansäuern abgeschieden.

Durch Umkristallisieren aus Wasser wird sie in reinem Zustande mit den bekannten Eigenschaften erhalten.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 22 Teilen Diphenylkarbonat, 19 Teilen Dipropylmalonyldiamid und 100 Teilen Natriumamid wird etwa 3 bis 4 Stunden lang im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst und aus dieser Lösung die Dipropylbarbitursäure durch Ansäuern abgeschieden und dann durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

In analoger Weise erhält man die anderen Dialkylbarbitursäuren.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 163136 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, darin bestehend, daß die Alkali-alkoholate durch die Alkalimetalle oder deren Amide ersetzt werden.

Fr. P. 353278 Zusatz vom 6. Februar 1904.

No. 168407. (F. 19674.) KL. 12p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Dialkyloxypyrimidinderivaten.

*Zusatz zum Patente 163136 vom 30. März 1904.)**

Vom 6. Januar 1905.

Ausgelegt den 16. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren (Dialkyltrioxypyrimidinen) geschützt, welches darin besteht, daß man Dialkylmalondiamide auf neutrale Kohlensäureester in Gegenwart

von Alkali-alkoholaten einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß ein analoger Reaktionsverlauf stattfindet, wenn man die genannten Diamide statt auf die neutralen Kohlensäureester auf die halbseitig veresterten

*) Früheres Zusatzpatent 168406.

Derivate der Kohlensäure (Thiokohlensäure), wie sie durch Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Schwefelkohlenstoff bezw. Kohlenstoffoxy-sulfid entstehen, einwirken läßt, oder diese Diamide auch unmittelbar mit Schwefelkohlenstoff bezw. Kohlenstoffoxysulfid in Gegenwart von Alkalialkoholaten kondensiert.

Beispiel 1.

16 g Diäthylmalonamid werden mit 11,4 g Schwefelkohlenstoff ($1\frac{1}{2}$ Molekul) und einer Lösung von 6,9 g Natrium (3 Atome) in 150 ccm Alkohol 5 Stunden unter Schütteln im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom unveränderten Amid abfiltriert und die alkoholische Lösung eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und durch Ansäuern die Diäthylthio-barbitursäure abgeschieden. Diese kann durch Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt werden.

Beispiel 2.

8 g fein gepulvertes Diäthylmalonamid werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol, die zur Hälfte mit COS gesättigt ist, unter Schütteln im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols zieht man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus und

fällt mit Salzsäure die gebildete Diäthyl-barbitursäure.

Beispiel 3.

9,3 g Dipropylmalonamid werden mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol, die zur Hälfte mit COS neutralisiert ist, 5 Stunden unter Schütteln auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols laugt man den Rückstand mit verdünntem Alkali aus und fällt aus der Lösung mit Salzsäure die Dipropylbarbitursäure, welche zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert werden kann.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 163136 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkyloxypyrimidinderivaten aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Dialkylthio-barbitursäuren und Dialkylbarbitursäuren an Stelle der neutralen Kohlensäureester hier die halbseitig veresterten, durch Einwirkung von Alkalialkoholat auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffoxysulfid entstehenden Derivate der Thiokohlensäure bezw. Kohlensäure, oder Schwefelkohlenstoff bezw. Kohlenstoffoxysulfid in Gegenwart von Alkaliakoholaten auf Dialkylmalondiamide einwirken läßt.

No. 183628. (F. 20999.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

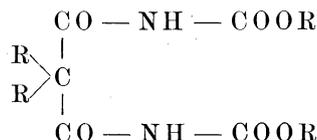
Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 8. Dezember 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 4. März 1907.

In der französischen Patentschrift 355933 ist ein Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren beschrieben, welches darin besteht, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhältlichen Dialkylmalonyldiurethane mit kondensierenden Mitteln, wie z. B. mit alkoholischen Lösungen von Alkalialkoholaten, behandelt.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man die therapeutisch wertvollen C C-Dialkylbarbitursäuren auch dadurch erhalten kann, daß man die Dialkylmalonyldiurethane der Formel:



für sich oder mit geeigneten Zusätzen, wie z. B. Harnstoff, Diphenylkarbonat usw., erhitzt. Diese Zusätze können in beliebigen Mengen, z. B. unter Anwendung der Hälfte, der gleichen oder der anderthalbfachen Gewichtsmenge des angewandten Diurethans erfolgen. Die Ausbeuten an Dialkylbarbitursäuren werden durch diese Zusätze erhöht.

Beispiel 1.

Diäthylmalonyldiurethan (erhalten aus Diäthylmalonylchlorid und Äthylurethan) wird 5 Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt, die Schmelze in Ammoniak gelöst, filtriert und aus dem Filtrat das Ammoniak weggekocht. Beim Abkühlen scheidet sich die CC-Diäthylbarbitursäure aus, die dann noch aus Wasser umkristallisiert wird.

Beispiel 2.

10 Teile Diäthylmalonyldiurethan und 7 Teile Harnstoff werden 5 Stunden lang auf 200 bis 205° erhitzt und die Reaktionsmasse dann wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet.

Beispiel 3.

10 Teile Dimethylmalonyldiurethan und 15 Teile Diphenylkarbonat werden in der in

Beispiel 1 beschriebenen Weise erhitzt und die so erhaltene Dimethylbarbitursäure in derselben Weise isoliert.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise zur Herstellung von anderen Dialkylbarbitursäuren, wie z. B. Dipropyl-, Methyläthylbarbitursäure usw.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane für sich oder unter Zusatz von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylkarbonat und Harnstoff, auf höhere Temperaturen erhitzt.

Fr. P. 367872 vom 7. Juli 1906.

No. 171992. (T. 9793.) KL. 12 p. DR. WILHELM TRAUBE IN BERLIN.

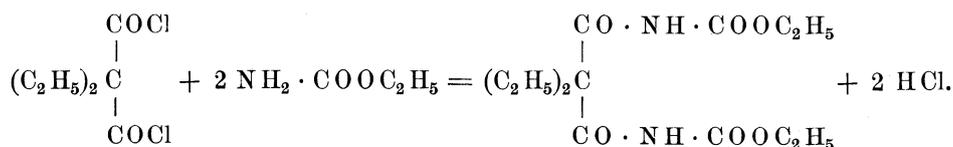
Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 14. Juli 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Beim Erhitzen von Dialkylmalonsäurechloriden mit Urethanen im Verhältnis von 1 zu 2 Molekulargewichtsteilen entstehen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Diurethan-derivate der Dialkylmalonsäuren.

Das Diäthylmalonyldiurethan entsteht z. B. aus Diäthylmalonylchlorid und gewöhnlichem Urethan nach der Gleichung:

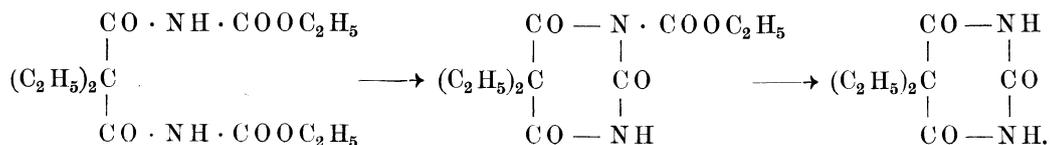


Die Dialkylmalonyldiurethane sind in Wasser schwer lösliche, mit Alkohol und Äther mischbare Öle. Von wäßrigen Alkalien werden sie aufgenommen und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgeschieden.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß die Dialkylmalonyldiurethane durch Behandeln mit festen Metallalkoholaten oder mit Metallalkoholaten in alkoholischer Lösung leicht in Diäthylbarbitursäuren übergeführt werden. Wird z. B. das Diäthylmalonyldiurethan mit

einer alkoholischen Natriumäthylatlösung erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Ansäuern eingedampft, so kristallisiert unmittelbar Diäthylbarbitursäure aus.

Es ist anzunehmen, daß zunächst das Natriumsalz des Diäthylmalonyldiurethans entsteht und daß dann unter Abspaltung von Alkohol und Ringschließung eine Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure sich bildet, die sehr leicht das Karboxäthyl abspaltet und in Diäthylbarbitursäure selbst übergeht:



Die Reaktion erinnert an den Übergang des Trimethylenurethans in Trimethylenharnstoff (E. Fischer und Koch, Liebigs Ann., Bd. 232, S. 226). Die beiden Reaktionen unterscheiden sich indessen in sehr erheblicher Weise insofern, als es sich erstens bei der Trimethylenverbindung um eine Base handelt, während das Diäthylmalonyldiurethan sauren Charakter besitzt. Der Übergang des letzteren Körpers in die Barbitursäure erfolgt sodann unter dem Einflusse des Alkalis, während die Trimethylenverbindung durch Erhitzen für sich in die zyklische Verbindung übergeführt wird.

Wie das Diäthylmalonyldiurethan werden auch die Diurethanderivate anderer Dialkylmalonsäuren durch Metallalkoholate in Dialkylbarbitursäuren übergeführt. Auch die Dialkylmalonylderivate der Homologen des gewöhnlichen Urethans liefern Dialkylbarbitursäuren.

Durch diese Reaktion ist es möglich, die durch ihre therapeutischen Eigenschaften wichtigen Dialkylbarbitursäuren technisch auf einem neuen Wege zu gewinnen.

Beispiel 1.

2,3 bis 6,9 Teile Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst, zur Lösung 30 Teile Diäthylmalonyldiurethan gefügt und das Gemisch 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit, in der ein Niederschlag entstanden ist, wird angesäuert und der Alkohol durch Erwärmen im luftverdünnten Raum entfernt. Die entstandene Diäthylbarbitursäure scheidet sich hierbei meist noch verunreinigt durch ölige Nebenprodukte in farblosen Kristallen ab, die nach dem Umkristallisieren bei 191° schmelzen.

Zerlegt man den eben erwähnten Niederschlag für sich mit Säuren, so erhält man den größten Teil der entstandenen Diäthylbarbitursäure sofort in reinem Zustand. Zur Lösung des Natriums kann an Stelle des Äthylalkohols jeder andere Alkohol verwendet werden. Auch kann der Alkohol durch ein indifferentes Lösungsmittel, wie Äther oder Benzol, verdünnt werden.

Es ist zur Darstellung der Diäthylbarbitursäure nicht nötig, reines Diäthylmalonyldiurethan anzuwenden; es können hierfür sowie bei den weiterhin beschriebenen Versuchen zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren auch die Rohprodukte Verwendung finden, welche man direkt beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhält.

Beispiel 2.

Zu einer alkoholischen Auflösung von 3,9 bis 7,8 Teilen Kalium werden 22 Teile Dipropylmalonyldiurethan gefügt und das Gemisch einige Stunden gekocht. Die Flüssigkeit wird darauf mit verdünnter Mineralsäure angesäuert und der Alkohol verjagt, worauf die entstandene Dipropylbarbitursäure sich als bald erstarrendes Öl abscheidet.

Beispiel 3.

Man löst 3 bis 7 Teile Natrium in absolutem Alkohol, fügt dazu 27 Teile Diäthylmalonyldiurethan und erhitzt das Gemisch 1 bis 2 Stunden im Autoklaven auf 80° bis 110°. Säuert man darauf die Flüssigkeit an und destilliert den Alkohol ab, so scheidet sich Diäthylbarbitursäure ab.

Beispiel 4.

Man erhitzt ein Gemisch von 30 Teilen Diäthylmalonyldiurethan mit 7 bis 20 Teilen festem Natriumalkoholat 1 bis 2 Stunden zuerst auf 80 bis 100° und sodann auf etwa 150° und trägt den Rückstand in verdünnte Säure ein, worauf Diäthylbarbitursäure sich abscheidet. Da beim Vermischen von Natriumäthylat mit dem Urethanderivat gleich eine sehr starke Erhitzung von selbst eintritt, kann man auch in folgender Weise verfahren. Man löst 3 bis 7 Teile Natrium in wenig Alkohol, fügt dazu 30 Teile Diäthylmalonyldiurethan, verdampft darauf den Alkohol im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur und erhitzt schließlich den Rückstand, der ein inniges Gemisch von Natriumäthylat und Diäthylmalonyldiurethan bzw. dessen Natriumsalz darstellt, auf 100° bis 150°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane mit Metallalkoholaten in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Alkohol erhitzt.

A. P. 822165 vom 6. Juli 1905, W. Traube.
Fr. P. 355933 vom 5. Juli 1905. E. P. 15519 vom 7. Juli 1906.

No. 172885. (T. 10274.) Kl. 12p. DR. WILHELM TRAUBE IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.*Zusatz zum Patente 171992 vom 14. Juli 1904.*

Vom 15. November 1904.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Durch Patent 171992 ist ein Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht, daß man die durch Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen entstehenden Diurethanderivate der Dialkylmalonsäuren durch Einwirkung von Metallalkoholaten in der Wärme in die zyklischen Verbindungen überführt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß man Dialkylbarbitursäuren auch erhalten kann, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit alkoholischen oder wäßrigen Alkalien oder mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhitzt.

Beispiel 1.

30 Teile Diäthylmalonyldiurethan werden 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol gekocht, der 4 bis 8 Teile Natriumhydroxyd oder die entsprechende Menge Kaliumhydroxyd enthält. Die Flüssigkeit wird darauf mit verdünnter Mineralsäure angesäuert und der Alkohol verjagt, worauf sich Diäthylbarbitursäure abscheidet. Nach einmaligem Umkristallisieren zeigt sie den Schmelzpunkt 191°.

Der Versuch gelingt auch, wenn man statt des alkoholischen Alkalis wäßriges Alkali anwendet, doch sind die Ausbeuten dann geringer.

Beispiel 2.

1 Teil Diäthylmalonyldiurethan wird mit der gleichen oder mehrfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure vermischt und zu dem Gemisch 1 bis 3 Teile kristallisierte rauchende Schwefelsäure gefügt, wobei gelinde Erwärmung und Gasentwicklung eintritt. Man

erhitzt das Gemenge noch einige Zeit auf etwa 100° und gießt es sodann in ein Gemisch von Eis und Wasser. Die bei der Reaktion entstandene Diäthylbarbitursäure scheidet sich alsbald kristallinisch ab.

Man kann in obigem Beispiel auch gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure allein verwenden; es ist dann aber zweckmäßig, das Gemisch der Säure und des Urethanderivates auf 110 bis 120° zu erhitzen.

Beispiel 3.

1 Teil Dipropylmalonyldiurethan wird mit 2 bis 4 Teilen rauchender Schwefelsäure versetzt und das Gemisch alsdann etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf Eis gegossen.

Hierbei scheidet sich Dipropylbarbitursäure als bald erstarrendes Öl ab.

Es ist zur Darstellung der Dialkylbarbitursäuren nicht nötig, die Dialkylmalonyldiurethane in reinem Zustande darzustellen. Es können hierfür auch unmittelbar die Rohprodukte Verwendung finden, welche man beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhält.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 171992 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonyldiurethane statt mit Metallalkoholaten mit alkoholischen oder wäßrigen Alkalien oder mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhitzt.

No. 172886. (T. 10285.) Kl. 12p. DR. WILHELM TRAUBE IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.*Zusatz zum Patente 171992 vom 14. Juli 1904.)**

Vom 21. März 1905.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Durch das Hauptpatent 171992 ist ein Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren geschützt, welches darin besteht, daß man die durch Erhitzen von Dialkylmalon-

*) Früheres Zusatzpatent 172885.

säurechloriden mit Urethanen entstehenden Diurethanderivate der Dialkylmalonsäuren durch Einwirkung von Metallalkoholaten in der Wärme in Dialkylbarbitursäuren überführt.

Es wurde nun weiter gefunden, daß Dialkylbarbitursäuren auch erhalten werden können, wenn man die Dialkylmalonyldiurethane mit Ammoniak erhitzt.

Beispiel 1.

1 Teil Diäthylmalonyldiurethan wird im Autoklaven mit der 5- bis 10fachen Gewichtsmenge wäßrigen oder alkoholischen Ammoniaks zwei Stunden lang auf etwa 80 bis 110° erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit darauf eingedampft und der Rückstand mit Säure aufgenommen. Hierbei kristallisiert die entstandene Diäthylbarbitursäure vermengt mit einem niedriger schmelzenden Nebenprodukt aus, von welchem sie durch Umkristallisieren befreit werden kann.

An Stelle des Ammoniaks können auch organische Basen, z. B. Alkylamine, Guanidin, Pyridin u. dergl., verwendet werden.

Beispiel 2.

1 Teil Dipropylmalonyldiurethan wird mit etwa der 5- bis 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 80 bis 100° erhitzt, der Alkohol zum größten Teil verdampft und der Rückstand mit Säure aufgenommen. Die sich darauf abscheidende Dipropylbarbitursäure wird in üblicher Weise gereinigt.

Es ist zur Darstellung der Dialkylbarbitursäuren nicht nötig, die Dialkylmalonyldiurethane in reinem Zustande darzustellen. Es können hierfür auch unmittelbar die Rohprodukte Verwendung finden, welche man beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit Urethanen erhält.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 171992 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane statt mit Metallalkoholaten mit Ammoniak oder mit organischen Basen in der Wärme behandelt.

No. 179946. (T. 10008.) Kl. 12o. DR. WILHELM TRAUBE IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Diurethanderivaten dialkylierter Malonsäuren.

Vom 14. Juli 1904.

Ausgelegt den 6. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

Zur Darstellung von Säurederivaten des Urethans kann man im allgemeinen in der Weise verfahren, daß man das Chlorid der betreffenden Säure auf Urethan einwirken läßt.

Um die unter Abspaltung von Chlorwasserstoff vor sich gehende Reaktion zum Ablauf zu bringen, genügt nach den bisherigen Erfahrungen eine bei 100° liegende Temperatur.

So reagiert Acetylchlorid mit Urethan schon bei 50 bis 70° und Karbonyldiurethan entsteht aus Phosgen und Urethan bei 85°.

Erhitzt man Urethan mit Säurechloriden auf höhere Temperatur, so entstehen nicht Urethanderivate der betreffenden Säure, sondern andere Derivate. Es wurde z. B. beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Urethan auf 150 bis 160° nur Benzoylallophansäureester erhalten und kein Benzoylurethan (Ber. 8, S. 104). Es wurde versucht, die noch nicht bekannten Urethanderivate der Dialkylmalonsäuren durch Einwirkung von Dialkylmalonsäurechloriden auf Urethane zu gewinnen. Da die Chloride der Dialkylmalonsäuren weniger reaktionsfähig sind als die Chloride der meisten

Karbonsäuren, indem sie z. B. durch Wasser auch bei tagelanger Einwirkung nur wenig zersetzt werden, so war nicht zu erwarten, daß sie mit Urethanen bei so niedriger Temperatur reagieren würden, wie die anderen bisher mit Urethan zur Reaktion gebrachten Säurechloride.

Wie gefunden wurde, tritt in der Tat beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Molekul Diäthylmalonylchlorid mit 2 Molekulen Urethan bis 100° so gut wie gar keine Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Erst bei 115 bis 120° fängt Chlorwasserstoff an, sich etwas lebhafter zu entwickeln.

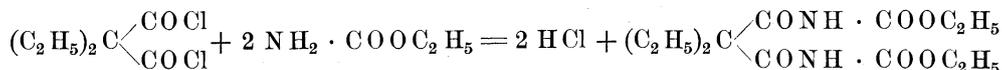
Um die Salzsäureentwicklung zu Ende zu bringen, muß das Gemisch schließlich auf 130 bis 150° erhitzt werden.

Nach dem oben über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan gesagten war es daher nicht von vornherein sicher, daß in dem verbleibenden Rückstand das gesuchte Diäthylmalonyldiurethan in größerer Menge enthalten sein würde.

Da Urethan zudem durch Salzsäure schon bei 100° leicht völlig in Salmiak, Chloräthyl

und Kohlensäure zersetzt wird (Ber. 26, S. 2174), war auch aus diesem Grunde eine glatte Bildung der Dialkylmalonyldiurethane aus Säurechlorid und Urethan bei einer oberhalb 100° liegenden Temperatur nicht ohne weiteres zu erwarten.

Die Untersuchung ergab indessen, daß trotz



stattgefunden hatte.

Ein geringer Teil des Urethans erfährt allerdings durch die bei hoher Temperatur sich entwickelnde Salzsäure eine Zersetzung in Salmiak, Chloräthyl und Kohlendioxyd.

Wie Diäthylmalonylchlorid wirken auch die Chloride anderer Dialkylmalonsäuren auf Urethan ein, welches letztere auch durch seine Homologen ersetzt werden kann.

Die Dialkylmalonyldiurethane sind dicke, bisher noch nicht kristallisiert erhaltene Öle, die sich mit Äther, Benzol usw. mischen, in Wasser aber schwer löslich sind. Sie besitzen sauren Charakter, indem sie von wäßrigen Alkalien und Ammoniak aufgenommen und aus der Lösung durch Säurezusatz ausgeschieden werden. Durch Einwirkung kondensierend wirkender Mittel werden sie in die technisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren übergeführt.

Außer zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren sollen die Dialkylmalonyldiurethane auch selbst für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Beispiel 1.

Man erhitzt ein Gemisch von 200 Teilen (1 Molekul Gewicht) Diäthylmalonylchlorid mit 180 bis 220 Teilen (2 bis 3 Molekul Gewicht) Urethan auf eine zwischen 110° und 160° liegende Temperatur, bis die Entwicklung der Salzsäuredämpfe nahezu beendet ist.

Aus dem Rückstande gewinnt man das Diäthylmalonyldiurethan durch Abgießen von den festen Nebenprodukten. Zur Reinigung löst man die Verbindung in Äther, schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser aus und verdunstet sodann nach dem Trocknen den Äther. Man kann auch so verfahren, daß man das Urethanderivat in Natronlauge löst und nachdem es durch Zusatz von Säure wieder abgeschieden ist, mit Äther aufnimmt und nach dem Trocknen den Äther verdunstet. Die Verbindung ist nach der Formel $C_{13}H_{22}N_2O_6$ zusammengesetzt.

Beispiel 2.

Man erhitzt ein Gemisch von 220 Teilen Dipropylmalonylchlorid mit 180 bis 220 Teilen

der nach den bisherigen Erfahrungen ungünstigen Versuchsbedingungen, welche von den bisher zur Gewinnung von Acidylurethanen gewählten erheblich abweichen, in dem obigen Versuch doch eine glatte Bildung von Diäthylmalonyldiurethan aus Diäthylmalonylchlorid und Urethan nach der Gleichung:

Urethan auf etwa 130 bis 150° bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung und entzieht dem Rückstande das ölige Dipropylmalonyldiurethan durch Alkohol oder Äther.

Beispiel 3.

Man erhitzt 200 Teile Diäthylmalonylchlorid mit etwa 160 bis 180 Teilen Urethylan auf eine zwischen 115 und 150° liegende Temperatur und entzieht nach dem Aufhören der Salzsäureentwicklung dem Rückstand das entstandene Diäthylmalonyldiurethylan durch Alkohol oder Äther; die Verbindung ist wie ihre Homologen ein mit Äther und Benzol mischbares Öl, das auch von wäßrigem Alkali und Ammoniak aufgenommen wird.

Beispiel 4.

Man löst 20 Teile Diäthylmalonylchlorid und 18 bis 20 Teile Urethan oder die entsprechende Menge Urethylan in 100 bis 200 Teilen Xylol und erhält das Gemisch einige Stunden im Sieden. Ist die Entwicklung der Salzsäure nahezu beendet, so wird das Xylol durch Verdampfen im Vakuum oder durch Durchleiten von heißem Wasserdampf entfernt. Das Diäthylmalonyldiurethan bezw. Diäthylmalonyldiurethylan bleibt zurück und kann in üblicher Weise gereinigt werden.

Beispiel 5.

Man löst 230 Teile Dipropylmalonylchlorid und 180 bis 200 Teile Urethan in Cumol und erhält die Lösung während einiger Stunden im Sieden. Ist die Chlorwasserstoffentwicklung zu Ende gekommen, so läßt man erkalten und behandelt die Flüssigkeit mit verdünntem Alkali oder Ammoniak, wodurch das entstandene Dipropylmalonyldiurethan dem Kohlenwasserstoff entzogen wird. Aus der wäßrigen alkalischen Lösung gewinnt man das Urethanderivat durch Übersättigen mit einer Säure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diurethan-derivaten dialkylierter Malonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonsäure-

chloride mit einem Urethan auf mehr als 100° erhitzt.

E. P. 23178 vom 17. November 1905.

No. 180424. (T. 10715.) Kl. 12 p. DR. WILHELM TRAUBE IN BERLIN.

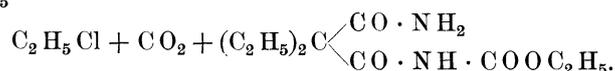
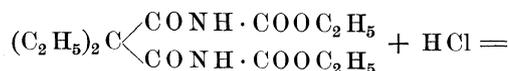
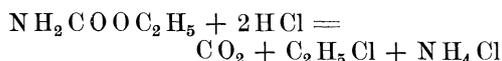
Verfahren zur Darstellung von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach Karboxalkyldialkylbarbitursäuren entsprechen.

Zusatz zum Patente 179946 vom 14. Juli 1904.

Vom 10. Oktober 1905.

Ausgelegt den 17. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Erhitzt man nach dem Verfahren des Hauptpatentes 179946, Kl. 12 o Dialkylmalonylchloride mit Urethanen, z. B. Diäthylmalonsäurechlorid mit gewöhnlichem Urethan für sich oder bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, so findet der Hauptsache nach unter Entweichen von Salzsäure die Bildung von Diäthylmalonyldiurethan statt. Der sich entwickelnden Salzsäure ist jedoch, wie gefunden wurde, stets ein gewisser Betrag Chloräthyl und Kohlendioxyd beigemischt und es entsteht etwas Salmiak. Dieser letztere verdankt neben einer äquivalenten Menge Chloräthyl und Kohlendioxyd seine Entstehung jedenfalls einer nach der Gleichung



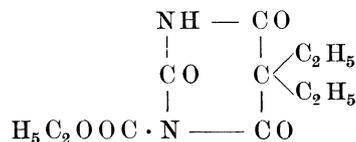
Es gelang bisher nicht den dabei entstehenden stickstoffhaltigen Körper, der als Karboxäthyl-diäthylmalonamid bezeichnet werden könnte, im Zustande der Reinheit zu isolieren; seine Entstehung als Nebenprodukt bei der in Rede stehenden Reaktion ist nach dem oben Gesagten aber sehr wahrscheinlich.

Es hat sich ferner gezeigt, daß man aus dem flüssigen Reaktionsprodukt von Diäthylmalonylchlorid und Urethan in gewisser Menge einen kristallisierten, niedrig schmelzenden Körper abscheiden kann, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ entspricht.

Er enthält also die Elemente eines Molekuls Alkohol weniger als das Diäthylmalonyldiurethan und entsteht wohl aus diesem unter dem Einflusse der bei erhöhter Temperatur sich entwickelnden Salzsäure. Man kann den Körper, dem jedenfalls die Formel

erfolgenden Zersetzung des Urethans durch die Salzsäure.

Die Mengen des entweichenden Chloräthyls und Kohlendioxyds und des entstehenden Salmiaks stehen jedoch nicht im Verhältnis gleicher Moleküle zueinander, wie dies der obigen Gleichung entsprechen würde, sondern die Mengen des Chloräthyls und Kohlendioxyds sind im Verhältnis größer. Dies weist unzweifelhaft darauf hin, daß neben der Zersetzung des Urethans durch die Salzsäure auch eine teilweise Zersetzung des schon gebildeten Diäthylmalonyldiurethans nebenher läuft, bei welcher Kohlendioxyd und Chloräthyl allein auftreten ohne gleichzeitige Bildung von Salmiak und welche nach der folgenden Gleichung verlaufen dürfte:



zukommt und welcher als Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure bezeichnet werden kann, nach folgenden Methoden isolieren. Man schüttelt das Einwirkungsprodukt von Diäthylmalonylchlorid auf Urethan mit einer geringen, zur Lösung der ganzen Substanz jedenfalls bei weitem nicht hinreichenden Menge Alkalilauge und übersättigt den alkalischen Auszug mit Säure. Das sich ausscheidende Öl wird mit Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und schließlich verdunstet. Das verbleibende Öl erstarrt nach längerem Stehen mehr oder weniger vollständig kristallinisch. Die Kristalle

werden auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose, bei 60 bis 65° schmelzende Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und welche auch von wäßrigen Alkalien leicht aufgenommen werden.

Man kann den Körper leichter und sicherer auch in folgender Weise gewinnen.

Man reinigt das Einwirkungsprodukt des Diäthylmalonylchlorids auf Urethan durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure und destilliert nach dem völligen Trocknen das erhaltene Öl unter stark vermindertem Druck, wobei man die zuletzt übergelassenen Anteile besonders auffängt. Man erhält dadurch ein äußerst zähes Öl, das sehr allmählich erstarrt. Rascher kristallisiert es durch Einimpfen eines Kristalls der festen Verbindung. Es wurde gefunden, daß die Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure durch Einwirkung von Natriumalkoholat für sich oder bei Gegenwart von Alkohol und bei der Einwirkung von ähnlichen alkalischen Kondensationsmitteln oder auch von rauchender Schwefelsäure unter Abspaltung des Karboxäthyls in Diäthylbarbitursäure übergeführt wird. Ob auch das oben erwähnte Karboxäthyl-diäthylmalonamid bei den gleichen Reaktionen in Diäthylbarbitursäure übergeht, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da es nicht rein gewonnen werden konnte, doch ist es anzunehmen. Aus dem vorstehenden ergibt sich jedenfalls, daß man zur Darstellung von Diäthylbarbitursäure bezw. von Dialkylbarbitursäuren die Einwirkungsprodukte der Dialkylmalonylchloride auf Urethane nicht erst auf reine Dialkylmalonyldiurethane zu verarbeiten braucht. Die bei der Einwirkung von Dialkylmalonylchloriden auf Urethane neben den Dialkylmalonyldiurethanen entstehenden Produkte können, wie eben gezeigt wurde, durch die gleichen Reaktionen wie die Dialkylmalonyldiurethane selbst ebenfalls in Dialkylbarbitursäuren übergeführt werden.

Es ist dies für die technische Darstellung der Dialkylbarbitursäuren von Bedeutung, da man nicht nötig hat, die Einwirkungsprodukte der Dialkylmalonylchloride auf Urethane in umständlicher Weise zu reinigen, sondern zur Darstellung der Dialkylbarbitursäuren unmittelbar die Rohprodukte verwenden kann.

Beispiel 1.

Man löst etwa gleiche Teile Urethan und Diäthylmalonsäurechlorid in Xylol und hält die Lösung während einiger Stunden im Sieden. Darauf entzieht man dem Kohlenwasserstoff durch Ausschütteln mit verdünnter Alkalilauge das Reaktionsprodukt und scheidet letzteres aus der alkalischen Lösung durch Säure wieder ab.

Das Reaktionsprodukt ist flüssig, erst nach längerer Zeit fängt es an, sich durch Kristallausscheidung zu trüben. Es besteht zum größten Teil aus Diäthylmalonyldiurethan, doch ist in ihm eine gewisse Menge Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure und gemäß den obigen Auseinandersetzungen jedenfalls auch ein bestimmter Betrag Karboxäthyl-diäthylmalonamid enthalten.

Um die Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure zu gewinnen, destilliert man das Reaktionsprodukt unter stark vermindertem Luftdruck, indem man die zuletzt übergelassenen Anteile besonders auffängt. Das so erhaltene äußerst zähflüssige Öl erstarrt allmählich kristallinisch. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol erhält man bei 60 bis 65° schmelzende Kristalle, die bei der Analyse auf die Formel $C_{11}H_{16}N_2O_5$ stimmende Zahlen lieferten.

Man kann die Verbindung in Diäthylbarbitursäure überführen, wenn man sie für sich oder in Alkohol gelöst mit Natriumalkoholat oder wenn man sie mit anderen alkalischen Agentien oder auch rauchender Schwefelsäure erhitzt.

Stellt man nach den Verfahren der Patente 171992, 172885 und 172886 Diäthylbarbitursäure aus dem beim Erhitzen von Diäthylmalonylchlorid und Urethan entstehenden Rohprodukt dar, indem man dieses unmittelbar mit Natriumäthylat, Ammoniak, rauchender Schwefelsäure usw. erhitzt, so nimmt selbstverständlich die in dem Rohprodukt enthaltene Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure an der Bildung der Diäthylbarbitursäure teil und sehr wahrscheinlich ist dasselbe der Fall bei dem oben erwähnten Karboxäthyl-diäthylmalonamid.

Beispiel 2.

Man erhitzt etwa gleiche Teile Urethan und Dipropylmalonylchlorid auf 130 bis 150°, wobei neben Salmiak ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Reaktionsprodukt gewonnen wird. Dieses besteht zum größten Teile aus Dipropylmalonyldiurethan, doch enthält es außerdem noch andere stickstoffhaltige Derivate der Dipropylmalonsäure. Destilliert man es unter stark vermindertem Druck, so geht zuletzt ein äußerst zähflüssiges Öl über, welches ohne Zweifel die Karboxäthyl-dipropylbarbitursäure darstellt, das nächste Homologe der oben beschriebenen Karboxäthyl-diäthylbarbitursäure. Im kristallisierten Zustande wurde es noch nicht erhalten. Kocht man es mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, so geht es ganz glatt in Dipropylbarbitursäure über. Dasselbe ist natürlich der Fall, wenn das Rohprodukt der Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Urethan nach dem Verfahren des Patentes 171992 mit alkoholischem Natriumäthylat in der Wärme behandelt wird.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 179946 geschützten Verfahrens zwecks Darstellung von Körpern, die ihrer Zusammensetzung nach Karboxalkyldialkylbarbitursäuren entsprechen, darin bestehend, daß man das beim Erhitzen von Dialkylmalonylchloriden mit

Urethanen nach dem Verfahren des Hauptpatentes entstehende flüssige Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach vorheriger Extraktion mit verdünnten Alkalien und Wiederausfällung mit Säuren, unter stark vermindertem Druck so lange einer fraktionierten Destillation unterwirft, bis ein zähflüssiges Öl übergeht.

No. 172979. (F. 19586.) Kl. 12p. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren.

Vom 9. Dezember 1904.

Ausgelegt den 5. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Es ist schon bekannt, daß man Malonsäureester und seine Alkylderivate mit Guanidin zu Barbitursäurederivaten kondensieren kann.

Wie sich Derivate des Guanidins unter entsprechenden Bedingungen verhalten, ist dagegen nicht festgestellt, und in der Tat lassen Analogieschlüsse im Stich, denn Nitroguanidin und Aminoguanidin lassen sich im Gegensatz zu Guanidin durch Alkalialkoholate nicht mit Dialkylmalonsäureestern kondensieren.

Bei dieser Sachlage war es eine offene Frage, ob und wie Arylguanidine mit Dialkylmalonsäureestern kondensiert werden können. Es wurde gefunden, daß die Kondensation durch Natriumalkoholat in methylalkoholischer Lösung, nicht aber in Äthylalkohol gelingt. Dies ist in dem Sinne zu verstehen, daß in einer Lösung, die zum größten Teil Methylalkohol und daneben nur wenig Äthylalkohol, d. h. z. B. in solcher Menge enthält, daß das Alkali an Äthylalkohol gebunden sein könnte, ebenfalls die Kondensation günstig auszuführen ist.

Die so erhältlichen Dialkylaryliminobarbitursäuren sind symmetrisch konstituiert, was von vornherein nicht zu entscheiden war. Die symmetrische Konstitution geht daraus hervor, daß die neuen Verbindungen beim Erhitzen mit Säuren Arylamine abspalten und in Dialkylbarbitursäuren übergehen. Dies Verhalten macht die neuen Barbitursäurederivate zu praktisch verwertbaren Verbindungen.

Die als Ausgangsprodukte dienenden Arylguanidine können nach dem von Kämpf (Berichte XXXVII [1904], 1681) angegebenen Verfahren dargestellt werden; dort ist das Phenylguanidin und p-Tolylguanidin beschrieben. In analoger Weise dargestellt bildet das o-Tolylguanidinnitrat, aus Wasser kristallisiert, derbe Kristalle, Schmelzpunkt 133°, und das p-Chlorphenylguanidinnitrat, aus Alkohol kristallisiert, feine weiße Kriställchen, 166°; beide Salze schmecken intensiv bitter.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 20 g Phenylguanidinnitrat und 30 g Diäthylmalonsäureester in 200 ccm Methylalkohol wird mit der Lösung von 7 g Natrium in Methylalkohol versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Sodann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und, nach Entfernung von unverändertem Phenylguanidin und Malonester durch Ausschütteln mit Äther, die Lösung angesäuert. Die neue Verbindung scheidet sich dann ab und kann durch Kristallisation aus Essigsäure rein erhalten werden; sie schmilzt bei etwa 249°, ist in Wasser schwer und in Alkali leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie gespalten unter Bildung von Diäthylbarbitursäure und Anilin.

In diesem Beispiel kann das Natriummethylat durch die äquivalente Menge Natriumäthylat, in Methylalkohol gelöst, ersetzt werden.

Beispiel 2.

27 g Natrium werden in 300 ccm Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung 48 g Dimethylmalonsäuredimethylester und 65 g Phenylguanidinnitrat hinzugegeben. Die Mischung wird 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad im Sieden erhalten. Man verdampft dann den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser auf, neutralisiert mit Salzsäure und kristallisiert die sich ausscheidende Dimethylphenyliminobarbitursäure aus Alkohol aus. Sie wird so in schönen Nadeln erhalten, die bei 249 bis 250° schmelzen. Von Natronlauge wird die Verbindung leicht gelöst, in Wasser ist sie sehr wenig löslich, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihr Dimethylbarbitursäure.

In analoger Weise werden andere Dialkylaryliminobarbitursäuren erhalten, z. B.:

Diäthyl-2-p-tolyiminobarbitursäure; sie bildet, aus Alkohol kristallisiert, feine Nadeln, die bei 239 bis 240° schmelzen; in Wasser ist sie beinahe unlöslich, in verdünnter Natronlauge löst sie sich auf, beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus ihr Diäthylbarbitursäure und p-Toluidin;

Diäthyl-2-o-tolyiminobarbitursäure; kristallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 230°. Während sie in Wasser so gut wie unlöslich ist, wird sie von verdünnter Natronlauge leicht gelöst. Durch kochende Säuren wird o-Toluidin abgespalten und Diäthylbarbitursäure gebildet;

Diäthyl-2-p-chlorphenyliminobarbitursäure; kristallisiert aus Eisessig in glänzenden weißen

Kriställchen, die bei 276 bis 277° schmelzen. Sie ist in heißem Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Wasser. Beim Kochen mit Säure wird sie wie die analogen Verbindungen gespalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methylalkoholisches Alkalialkoholat kondensiert.

No. 170907. (F. 19683.) Kl. 12 p. FARBERWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von C C-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 10. Januar 1905.

Ausgelegt den 8. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Es wurde gefunden, daß man die Umwandlung der Dialkylthiobarbitursäuren in Dialkylbarbitursäuren erzielen kann, indem man jene Körper mit löslichen Schwermetallsalzen, wie z. B. Blei- und Kupfersalzen in Lösung, längere Zeit kocht.

Durch die Umsetzung mit Schwermetallsalzen wird somit dasselbe Ergebnis erzielt wie durch das aus der britischen Patentschrift 22967 vom Jahre 1903 bekannt gewordene, aber in seinem Reaktionsverlauf verschiedene Verfahren, welches Oxydationsmittel benutzt, um den Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird ein Acylderivat des Thioharnstoffs durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen in das entsprechende Harnstoffderivat umgewandelt. Dies Verfahren ist analog demjenigen, welches nach Richter (Lehrbuch der organischen Chemie 1901, 9. Aufl., Bd. II, S. 86) von Phenylsulfoharnstoff zu Phenylharnstoff führt. Ein allgemeines Verfahren zu solcher Umwandlung von Thioharnstoffen in die entsprechenden Harnstoffe ist indes nicht bekannt. Im Gegenteil ist (Berichte 17 [1884] 304, Zeile 8 von unten) angegeben, daß der vorerwähnte Phenylthioharnstoff, mit Kupferchlorid gekocht, Phenylsenfölgibt. An derselben Stelle (Zeile 2 von unten) ist erwähnt, daß Thioharnstoff, mit Quecksilberchlorid gekocht, nicht zersetzt werde. Auch ist (Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, S. 390) angegeben, daß aus Phenylthioharnstoff beim Erwärmen mit Silberlösung oder Eisenchlorid Karbanilid entstehe.

Friedlaender. VIII.

Demgegenüber war das Ergebnis des nachstehend beschriebenen Verfahrens nicht von vornherein vorauszusehen.

Beispiel 1.

1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit einer Lösung von 4 Teilen Bleiacetat in 40 Teilen Wasser 48 Stunden gekocht. Die Bildung von Schwefelblei erfolgt sehr bald, zur vollständigen Umsetzung ist indes langandauerndes Kochen notwendig. Aus der Lösung kann man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure entfernen und gewinnt dann durch Kristallisation die Diäthylbarbitursäure von den bekannten Eigenschaften.

Beispiel 2.

1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 1 Teil Kupferchlorid und 20 Teilen Wasser während 36 Stunden und unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Dann wird eingedampft und nach dem Erkalten abfiltriert. Aus dem Gemenge von Schwefelkupfer und Diäthylbarbitursäure kann diese durch Auskochen mit Wasser getrennt und durch Kristallisation rein gewonnen werden.

Beispiel 3.

1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 1,2 Teilen Kupfersulfat, 2 Teilen Wasser und

2 Teilen Alkohol am Rückflußkühler unter Rühren einen Tag gekocht. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden ist, kann die Diäthylbarbitursäure wie in vorstehendem Beispiel isoliert werden.

In analoger Weise verläuft die Umsetzung anderer Dialkylthiobarbitursäuren auch unter Verwendung anderer Schwermetallsalze.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren mit Lösungen von Schwermetallsalzen erhitzt,

Fr. P. 360334 vom 11. Dezember 1905. A. P. 822672 vom 22. Dezember 1905, G. Keil (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). E. P. 26275 vom 16. Dezember 1905 (Konvention vom 9. Januar 1905).

No. 178935. (F. 20957.) Kl. 12 p. **FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.**

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 29. November 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Als Kondensationsmittel finden vielfache Verwendung die Alkalialkoholate und an deren Stelle auch Alkalimetalle oder deren Amide, so z. B. für die Gewinnung von Dialkylbarbitursäuren, die bekanntlich bei der Einwirkung jener Kondensationsmittel auf Dialkylmalonsäureester und Harnstoff entstehen.

Es wurde nun gefunden, daß jene Dialkylbarbitursäuren auch gewonnen werden können, indem man Dialkylmalonsäureester und Harnstoff mit Dinatriumcyanamid erwärmt, also mit einer Verbindung, deren Wirksamkeit als Kondensationsmittel bisher überhaupt nicht bekannt war. Es war bei der großen Reaktionsfähigkeit des Cyanamids und seiner Salze auch nicht vorauszusehen, in welcher Weise das Dinatriumcyanamid auf Dialkylmalonester und Harnstoff bzw. auf ein Gemenge der genannten Körper einwirken würde.

Beispiel:

21,6 Teile Diäthylmalonsäureester werden mit 10 Teilen Harnstoff und 20 Teilen fein

gepulvertem Dinatriumcyanamid gemischt und das Gemisch etwa 3 Stunden auf 105 bis 110° erwärmt. Die Masse wird hart und es destilliert Alkohol ab. Dann löst man in Wasser und scheidet durch Salzsäure die Hauptmenge der gebildeten Diäthylbarbitursäure aus, während ein Rest derselben durch Ausschütteln der Lösung mit Äther zugleich mit einem öligen Nebenprodukt erhalten werden kann.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalonsäureestern und Harnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Dinatriumcyanamid verwendet.

Fr. P. 370974 vom 30. Oktober 1906. E. P. 25494 vom 12. November 1906 (Konvention vom 28. November 1905).

No. 165649. (E. 10419.) Kl. 12 p. **DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.**

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 24. November 1904.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß man die Dialkylthiobarbitursäuren, deren Umwandlung in die Dialkylbarbitursäuren durch Oxydationsmittel

schon bekannt ist (vergl. amerik. Patentschrift 751724), auch durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Dialkylbarbitursäuren überführen kann.

Beispiel 1.

Man kocht 5 Teile Diäthylthiobarbitursäure mit 125 Teilen konzentrierter Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,49; die Thiobarbitursäure geht allmählich in Lösung. Nach 6 bis 7stündigem Kochen verdunstet man die Lösung und kristallisiert den Rückstand aus Wasser, um reine Diäthylbarbitursäure zu gewinnen.

Beispiel 2.

5 Teile Diäthylthiobarbitursäure werden mit 250 Teilen 33prozentiger Schwefelsäure gekocht. Nach 24 Stunden ungefähr ist die Thiobarbitursäure gelöst und man erhitzt sodann noch einen Tag, um die Reaktion zu Ende zu führen. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert die Hauptmenge der gebildeten Diäthylbarbitursäure, und der Rest kann aus der Lösung durch Ausziehen mit Äther gewonnen werden.

Beispiel 3.

10 Teile Diäthylthiobarbitursäure werden mit 500 Teilen 50prozentiger Schwefelsäure

gekocht. Nach 10stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet und aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen Diäthylbarbitursäure, während der gelöste Rest durch Ätherextraktion gewonnen werden kann.

In analoger Weise werden andere Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren gewonnen und an Stelle der in den Beispielen genannten können andere starke Säuren, wie z. B. Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Salzsäure, verwendet werden. Die Umsetzung der Thiobarbitursäuren beim Kochen mit Mineralsäuren wird beschleunigt, wenn man Alkohol zusetzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylthiobarbitursäuren mit nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren erhitzt.

Fr. P. 359820 vom 3. Februar 1905. A. P. 790116 vom 25. Februar 1905, A. Einhorn (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning).

No. 172404. (E. 10851.) Kl. 12p. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.

Zusatz zum Patente 165649 vom 24. November 1904.

Vom 4. Februar 1905.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 7. Mai 1906.

Es wurde gefunden, daß an Stelle der Mineralsäuren in dem Verfahren des Hauptpatentes 165649 zur Umwandlung der Dialkylthiobarbitursäuren in Dialkylbarbitursäuren auch organische Säuren oder saure Salze, wie Bisulfit, verwendet werden können. Als solche Säuren kommen praktisch in Betracht z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Toluolsulfosäure.

Die Hydrolyse der Thiobarbitursäuren erfolgt auch durch diese Säuren beim Kochen in wäßriger Lösung, schneller erfolgt die Umsetzung beim Erhitzen unter Druck.

Beispiel 1.

1 Teil Diäthylthiobarbitursäure wird mit 20 Teilen 50prozentiger Essigsäure drei Tage auf 115° erhitzt. Durch Abdestillieren der Essigsäure und Kristallisation kann man dann die gebildete Diäthylbarbitursäure isolieren.

Beispiel 2.

2 Teile Diäthylthiobarbitursäure werden mit einer Lösung von 4 Teilen Natriumbisulfit und 16 Teilen Wasser 20 Stunden in verschlossenem Gefäß auf 115° erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Diäthylbarbitursäure wird durch Kristallisation rein gewonnen.

In entsprechender Weise verfährt man unter Anwendung anderer Dialkylthiobarbitursäuren und anderer organischer Säuren.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 165649 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die Dialkylthiobarbitursäuren anstatt mit Mineralsäuren hier mit organischen Säuren oder sauren Salzen, wie Bisulfit, erhitzt.

No. 166266. (E. 10466.) KL. 12p. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyl-2-arylimino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren.

Vom 11. Dezember 1904.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß Dialkylthio-barbitursäuren beim Erhitzen mit aromatischen Aminen Schwefel gegen den Aminrest austauschen und so Dialkylaryliminobarbitursäuren entstehen. Dieses Verfahren ist von praktischem Wert, da es einen neuen Weg zur Herstellung der Dialkylbarbitursäuren eröffnet; beim Erhitzen mit Säuren gehen nämlich jene Guanidin-derivate unter Abspaltung der entsprechenden aromatischen Amine in Dialkylmalonylharnstoffe über.

Über die Einwirkung von Arylaminen auf Dialkylthio-barbitursäuren war nichts bekannt, denn eine allgemeine Regel hinsichtlich des Verhaltens des Thioharnstoffs gegenüber organischen Basen ist nicht gegeben.

Wohl weiß man, daß Diphenylthioharnstoff mit Anilin erhitzt Triphenylguanidin liefert, aber eine analoge glatte Umsetzung wurde beim Thioharnstoff und Phenylthioharnstoff nicht beobachtet.

Auch Diphenylthioharnstoff verhält sich gegen verschiedene Basen verschieden. Im Gegensatz zu Anilin wirkt Hydrazin auf ihn ein unter Bildung von Phenylthiosemikarbazid (Ber. 33 [1901], S. 1058). Es wird also in diesem Fall ein phenylierter Ammoniakrest durch die einwirkende Base verdrängt. Vielleicht ist dies durch die geringere Basizität jenes Restes bedingt.

Solche Bedingung konnte möglicherweise auch bei den Dialkylbarbitursäuren, um so mehr, als sie ein Säureradikal enthalten, eine Rolle spielen und beim Erhitzen dieser Verbindungen mit Arylaminen zu einer Abspaltung des Malonsäureradikals führen oder eine Zersetzung des zyklischen Atomkomplexes veranlassen. Im Gegensatz zu den verschiedenartigen, aus der Strukturformel herauszulesenden Möglichkeiten führt aber die Umsetzung der Dialkylthio-barbitursäuren mit Arylaminen mit guter Ausbeute zu den Aryliminoderivaten.

Beispiel 1.

4 Teile Diäthylthio-barbitursäure und 2 Teile Anilin werden 18 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, bis die bald eintretende Entwicklung von Schwefelwasserstoff beendet ist. Die erstarrte Reaktionsmasse wird aus kochendem Alkohol kristallisiert, und man erhält die neue Verbindung in weißen Nadelchen, die bei 253° schmelzen.

Die Diäthyl-2-phenyliminobarbitursäure ist sehr schwer in Äthylalkohol, schwer in Holzgeist löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in weißen Nadelchen bzw. prismatischen Blättchen, die bei 253° schmelzen; in verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich, beim Kochen mit Mineralsäuren liefert sie unter Abspaltung von Anilin Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

3,5 Teile Diäthylthio-barbitursäure und 2 Teile Phenylhydrazin werden 5 bis 6 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Nach beendeter Schwefelwasserstoffentwicklung kristallisiert man die Reaktionsmasse aus heißem Alkohol und erhält die neue Verbindung in schwach gelbstichigen Kriställchen, die gegen 215° unter Zersetzung schmelzen.

Die Diäthyl-2-phenylhydrazinobarbitursäure ist schwer löslich in heißem Äthylalkohol und scheidet sich daraus in gelbstichigen Kriställchen ab, die bei 215 bis 216° unter Zersetzung schmelzen. Aus Methylalkohol, in dem sie ebenfalls schwer löslich ist, kristallisiert sie in Blättchen. In verdünnter Natronlauge ist sie löslich, dabei färbt sich die Flüssigkeit braun und geht durch rotbraun allmählich in intensives Violett über, nach längerer Zeit bräunt sich die Flüssigkeit jedoch wieder, indem sie gleichzeitig trübe wird. In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung nicht löslich, beim Kochen mit Mineralsäuren geht sie in Diäthylbarbitursäure über.

Ebenso wie Diäthylthio-barbitursäure verhalten sich auch deren Homologe, welche an Stelle von Äthyl andere Alkyle enthalten, beim Erhitzen mit Arylaminen. Beispielsweise wird durch Erhitzen der Dimethylthio-barbitursäure mit Anilin die Dimethyl-2-phenyliminobarbitursäure erhalten, welche aus Alkohol in Nadeln kristallisiert, die bei 251° schmelzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-arylamino- und -2-arylhydrazinobarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylthio-barbitursäuren mit aromatischen Aminen bzw. Hydrazinen erhitzt.

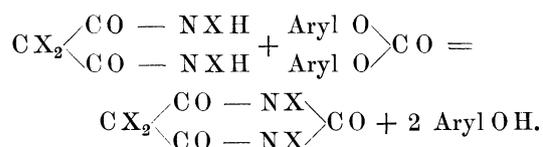
No. 168553. (E. 10148.) Kl. 12p. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.

Vom 2. Juli 1904.

Ausgelegt den 23. Februar 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

Es wurde gefunden, daß Arylcarbonate sich beim Erhitzen mit Alkylmalonamiden zu Barbitursäurederivaten umsetzen, indem eine Umsetzung erfolgt, die der folgenden Gleichung entspricht:



In einem Falle hat man schon eine analoge Umsetzung beobachtet, beim Erhitzen des Oxalamids mit Diphenylcarbonat erhielt nämlich Cazeneuve (C. r. Bd. 129 [1899], S. 834) Parabansäure. Ganz abgesehen davon in- dessen, daß nach solchem Einzelfall kein sicherer Schluß auf eine analoge Umsetzung von Alkylmalonamiden zulässig ist, war das Resultat des vorliegenden Verfahrens unter einem anderen Gesichtspunkte nicht vorher- zusehen. Die von Cazeneuve erreichte Ausbeute an Parabansäure beträgt nämlich nur 5 pCt des Oxamids, während das Verfahren bei den Dialkylmalonamiden bis 50 pCt und mehr der Theorie an Dialkylbarbitursäuren liefert.

Beispiel 1.

5 g Diäthylmalonamid werden mit 20 g Phenylcarbonat auf 200 bis 220° erhitzt, so daß das entstehende Phenol zugleich mit Phenylcarbonat abdestilliert. Nach 18stündigem Erhitzen wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt, ungelöstes Phenyl- karbonat abfiltriert, und aus der Lösung kann nun die Diäthylbarbitursäure in bekannter Weise abgeschieden werden. Man erhält 3,5 g Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

1 g Diäthylmalonamid und 4 g p-Kresyl- karbonat werden in gleicher Weise 16 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Bei der Aufarbeitung

wie im vorstehenden Beispiel erhält man 0,53 g Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 3.

1 g Diäthylmalonamid und 4 g Guajacol- karbonat werden wie oben 18 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt und liefern 0,3 g Di- äthylbarbitursäure.

Beispiel 4.

1 g Dimethylmalonamid und 4 g Phenyl- karbonat werden in gleicher Weise 17 Stunden auf 220 bis 245° erhitzt und liefern 0,3 g Dimethylbarbitursäure.

Beispiel 5.

1 g Dipropylmalonamid werden mit 2 g Phenylcarbonat 9 Stunden auf 215 bis 225° erhitzt und liefern 0,6 g Dipropylbarbitur- säure.

Beispiel 6.

1 g Diäthylmalonamid wird wie oben mit 3 g Phenyläthylcarbonat 15 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt und aus dem Rückstand die Diäthylbarbitursäure in Menge von 0,2 g gewonnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkyl- barbitursäuren durch Kondensation von Dialkyl- malonamiden mit Kohlensäurediarylestern oder Alkylkohlensäurearylestern, dadurch gekenn- zeichnet, daß man die Kondensation durch Erhitzen ohne Gegenwart eines Kondensations- mittels bewirkt.

Fr. P. 350316 vom 16. November 1904. A. P. 795495 vom 28. November 1904, A. Einhorn (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brü- ning). Vergl. auch D. R. P. 163136 S. 1093.

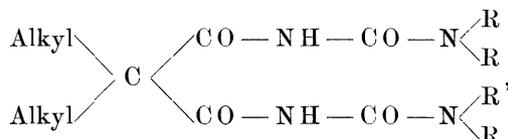
No. 193446. (E. 11819.) Kl. 12p. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren.

Vom 29. Juni 1906.

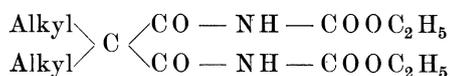
Ausgelegt den 12. September 1907. — Erteilt den 25. November 1907.

Es wurde gefunden, daß sich die tetra-substituierten Diureide der Dialkylmalonsäuren der Formel:



in welcher R Alkyle oder Aryle bedeutet und die man durch Einwirkung der Dialkylmalonylchloride auf asymmetrische disubstituierte Harnstoffe herstellen kann, durch saure Kondensationsmittel in Dialkylbarbitursäuren überführen lassen.

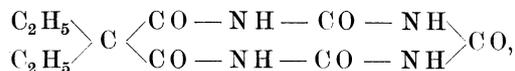
Es ist zwar schon bekannt, daß die Dialkylmalonyldiurethane



und die Monoureide der Dialkylmalonsäuren



sich durch Kondensationsmittel in Dialkylbarbitursäuren überführen lassen (vergl. die franz. Patentschriften 355933 und 354452); es ist aber auch andererseits aus der Patentschrift 165224, Kl. 12p, bekannt, daß das einzigste in dieser Hinsicht bis jetzt geprüfte Diureid, nämlich der Dialkylmalonylkarbonyldiharnstoff

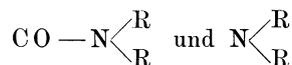


sich nicht in analoger Weise in Diäthylbarbitursäure überführen läßt.

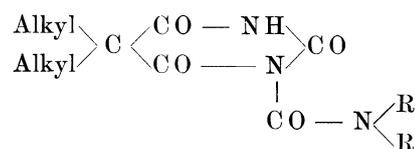
Der Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff steht konstitutionell den tetrasubstituierten Diureiden der Dialkylmalonsäuren sehr nahe. In diesen substituierten Diureiden sind die beiden endständigen Aminogruppen der Harnstoffreste in beiden Fällen festgelegt, in dem einen durch die Carbonylgruppe, im anderen durch Alkyle bzw. Aryle; es besteht daher auch eine engere konstitutionelle Beziehung zwischen diesen verschiedenartig substituierten Diureiden der Dialkylmalonsäuren als zwischen ihnen und den Dialkylmalonyldiurethanen und den in der

Aminogruppe nicht substituierten Monoureiden der Dialkylmalonsäuren. Man hätte daher auch erwarten können, daß sich die tetrasubstituierten Diureide der Dialkylmalonsäuren Kondensationsmitteln gegenüber so indifferent wie der Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff verhalten würden, während gerade das Gegenteil gefunden wurde.

Auch aus der Tatsache, daß sich die Dialkylmalonyldiurethane durch Kondensationsmittel unter Abspaltung der Gruppen COOC_2H_5 und OC_2H_5 in Dialkylbarbitursäuren überführen lassen, war nicht mit einiger Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß die tetrasubstituierten Diureide der Dialkylmalonsäuren unter den gleichen Umständen die N-haltigen Komplexe

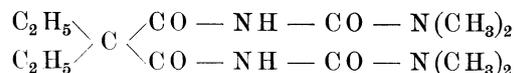


abstoßen und in Dialkylbarbitursäuren übergehen würden; es bestand die Möglichkeit, daß der Kondensationsprozeß bei der Zwischenstufe



haltmachen oder daß ein Abbau zum Diamid oder zur Dialkylmalonsäure stattfinden würde. In der Tat sind dann auch eine Reihe von Versuchen, die bei den Dialkylmalonyldiurethanen zum Ziel geführt haben und bei denen alkalisch reagierende Kondensationsmittel benutzt wurden, bei den tetrasubstituierten Diureiden der Dialkylmalonsäuren mißlungen; erst die Verwendung saurer Kondensationsmittel brachte Erfolg.

Man gibt z. B. zur Suspension von 4 Teilen unsymmetrischem Dimethylharnstoff in 5 Teilen Pyridin unter Kühlung 5 Teile Diäthylmalonylchlorid und erwärmt 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbad, wobei Lösung erfolgt und die Flüssigkeit sich allmählich dunkelrot färbt. Verjagt man nun durch Destillation mit Wasserdämpfen das Pyridin, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit der Diäthylmalonyltetramethyldiharnstoff



ab, welcher aus heißem Wasser in kleinen weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 158° kristallisiert.

Der ebenso erhältliche Diäthylmalonyltetraäthylidiharnstoff kristallisiert aus Wasser in Nadeln, die bei 125 bis 126° schmelzen.

Durch mehrstündiges Erhitzen des asymmetrischen Phenylmethylharnstoffs mit Diäthylmalonylchlorid auf 100 bis 120° und Kristallisation aus verdünntem Alkohol gewinnt man das bei 172° schmelzende Dimethyldiphenyldiureid.

Beispiel 1.

Man löst 1 Teil Diäthylmalonyltetramethylidiharnstoff in der eben ausreichenden Menge konzentrierter Schwefelsäure, fügt dann 4 Teile rauchende Schwefelsäure hinzu und erwärmt die Flüssigkeit etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis, um die gebildete Diäthylbarbitursäure zur Abscheidung zu bringen.

In analoger Weise entsteht aus dem Dimethyldiphenyldiureid der Diäthylmalonsäure die Diäthylbarbitursäure.

Beispiel 2.

5 Teile des Harnstoffs werden mit 6 Teilen Chlorzink während 1 Stunde auf 160 bis 200°

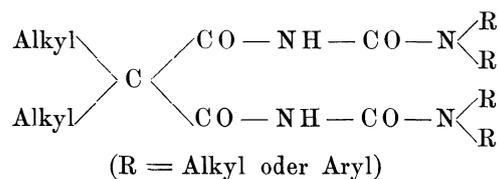
erhitzt, sodann die Schmelze in Wasser aufgenommen und die Dialkylbarbitursäure durch Kristallisation gewonnen.

Beispiel 3.

Man erhitzt den Harnstoff während man trockenes Salzsäuregas hindurchleitet; bei 170° findet Einwirkung statt und bei 220° destilliert ein festwerdendes Öl ab, während Dialkylbarbitursäure zurückbleibt, die man aus Wasser umkristallisiert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man saure Kondensationsmittel auf tetrasubstituierte Diureide der Dialkylmalonsäuren der allgemeinen Formel:



in der Wärme einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG C. 14459. KL. 12 p.

CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidinen.

Vom 2. Oktober 1903.

Ausgelegt den 18. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidinen (Mono- und Dialkylmalonylguanidinen), darin

bestehend, daß man Mono- bzw. Dialkylmalonsäureester mit Guanidin bei Gegenwart von Alkalialkoholat kondensiert.

PATENTANMELDUNG C. 12139. KL. 12 p.

CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von CC-dialkylierten Barbitursäuren.

Vom 8. Oktober 1903.

Ausgelegt den 16. März 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von CC-dialkylierten Barbitursäuren, darin bestehend,

daß man die entsprechenden Dialkylmalonylguanidine mit Säuren behandelt.

Fr. P. 351218 vom 1. Februar 1905.

No. 189076. (C. 12127.) KL. 12 p. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylmalonylguanidinen.

Vom 2. Oktober 1903.

Ausgelegt den 28. November 1904. — Erteilt den 22. Juli 1907.

Nach dem vorliegenden Verfahren sollen die C-C-dialkylierten Barbitursäuren, die als wertvolle Schlafmittel erkannt worden sind, in der Weise dargestellt werden, daß man die ihnen entsprechenden Guanidinderivate, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen und unlöslich in Wasser und Chloroform sind, in saurer Lösung mit Nitrit behandelt. Man gelangt auf diese Weise ganz glatt und in guter Ausbeute (90 bis 100 pCt) zu den gewünschten Harnstoffderivaten. Das ist ein völlig neuer Weg mit unerwartetem Effekt.

Beispiel 1.

1 kg C-C-Diäthylmalonylguanidin (hergestellt in der Weise, daß man entweder auf Diäthylmalonsäureester Guanidinderivat und Natriumalkoholat einwirken läßt, oder daß man zunächst vom Monoäthylmalonsäureester ausgeht, diesen mit Guanidinderivat und Natriumalkoholat kondensiert und alsdann die zweite Äthylgruppe einführt) wird in 17 kg verdünnter Schwefelsäure (12 prozentig) gelöst und darauf bei 100° eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit unter gutem Umrühren eingetragen. Nach dem Erkalten neutralisiert man genau mit Ammoniak. Beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich die in Wasser schwer lösliche C-C-Diäthylbarbitursäure ab. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird die Verbindung weiter gereinigt.

Die Darstellung anderer Alkylderivate erfolgt in analoger Weise, indem man von den entsprechenden Alkylmalonsäureestern ausgeht.

Beispiel 2.

1 kg C-C-Dimethylmalonylguanidin (in analoger Weise hergestellt wie die Diäthylverbindung) wird in 17 kg 12 prozentiger Schwefelsäure gelöst und darauf bei 100° eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit unter Rühren eingetragen. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak neutralisiert. Beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich die in kaltem Wasser schwerlösliche Dimethylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 265° ab.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonsäureester mit Guanidin oder von Monoalkylmalonsäureester mit Guanidin und folgende Alkylierung erhältlichen Dialkylmalonylguanidine (5-Dialkyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidine) mit Nitriten in saurer Lösung behandelt.

Fr. P. 346588 vom 27. September 1904. A. P. 780241 vom 27. September 1904. Stephan und Hunsalz (Chem. Fabrik vorm. E. Schering) behandelt die Umwandlung des Guanidinderivates in Veronal durch Oxydationsmittel im allgemeinen.

No. 174940. (C. 13149.) KL. 12 p. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidinen.

Vom 15. November 1904.

Ausgelegt den 12. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Die direkte Alkylierung der Barbitursäure in wäßrig alkalischer oder wäßrig alkoholischer Lösung gibt nur sehr geringe Ausbeuten. Im Gegensatz hierzu lassen sich bei Anwendung von 2-Imino-4·6-dioxypyrimidin (Malonylguanidin) die entsprechenden Alkylderivate in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen. Das war nicht vorauszusehen, da auch eine Alkylierung in der Iminogruppe hätte eintreten können.

Es hat sich jedoch aus folgenden Versuchen ergeben, daß dies nicht der Fall ist. Läßt man nämlich gemäß nachstehenden Beispielen Jodäthyl auf 2-Imino-4·6-dioxypyrimidin einwirken und kocht man die so erhaltene Diäthylverbindung mit 10 prozentiger Schwefelsäure, filtriert nach dem Erkalten von der wäßrigen Mutterlauge ab, versetzt mit Chloroform und alkoholischem Kali und kocht auf, so tritt

lediglich ein Geruch nach Ammoniak auf. Wäre die 2-Iminogruppe äthylirt worden, so hätte bei der Hydrolyse Äthylamin entstehen müssen, dessen Vorhandensein durch den markanten und widerlichen Geruch von Isonitril sich kundgegeben haben würde. Auch bei der Äthylirung des 2-Imino-4·6-dioxyppyrimidins mittelst Diäthylsulfat und nachheriger Hydrolyse konnte keine Spur von Äthylamin nachgewiesen werden.

Beispiel 1.

Darstellung von 5-Monoäthyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidin.

1 kg 2-Imino-4·6-dioxyppyrimidin wird in so viel verdünnter Kalilauge gelöst, daß 1 Molekul KOH auf ein Molekul des Pyrimidin-derivates kommt, und mit 1,2 kg Jodäthyl auf 100° erhitzt. Zweckmäßig setzt man so viel Alkohol hinzu, daß gleich im Anfange eine klare Lösung entsteht. Das ausgeschiedene 5-Monoäthyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidin ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Es enthält 2 Molekule Kristallwasser und kann weiter alkyliert werden.

Beispiel 2.

Darstellung von 5-Diäthyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidin.

Man löst 1 kg 5-Monoäthyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidin in 6,9 l Normalkalilauge und erhitzt unter gutem Schütteln mit der gleichen

Menge Jodäthyl, indem man zweckmäßig etwas Alkohol zusetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in fester Form aus und wird durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Es hat ebenfalls keinen bestimmten Schmelzpunkt und ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

Zur Darstellung anderer Alkylderivate verfährt man in analoger Weise. Die Alkylierung kann auch mit anderen Alkylierungsmitteln bewirkt werden, wie z. B. mit Dialkylsulfat oder alkylschwefelsauren Salzen.

Man kann auch in einer Operation vom nicht alkylierten Pyrimidinderivat zu 5-Dialkyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidinen gelangen, wenn man das Ausgangsprodukt mit 2 Molekulen Jodalkyl behandelt, doch sind hierbei die Ausbeuten geringer als bei der stufenweisen Alkylierung.

Die 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidine sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Darstellung der Dialkylbarbitursäuren, die als gute Hypnotika erkannt worden sind.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von 5-Mono- und Dialkyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidinen, darin bestehend, daß man 2-Imino-4·6-dioxyppyrimidin (Malonylguanidin) mit Alkylierungsmitteln behandelt.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Imino-4·6-dioxyppyrimidin alkyliert und das entstehende 5-Monoalkyl-2-imino-4·6-dioxyppyrimidin der weiteren Alkylierung unterwirft.

No. 171294. (C. 13200.) KL. 12p. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

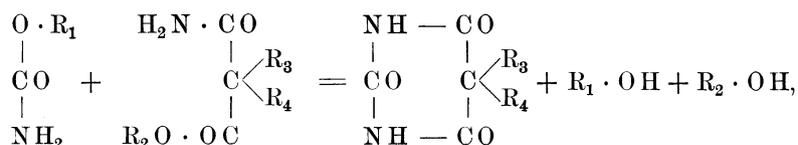
Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten.

Vom 3. Dezember 1904.

Ausgelegt den 18. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

Es wurde gefunden, daß man durch Kondensation von Urethanen mit Malonaminsäureestern und deren Alkylderivaten zur Barbitur-

säure und deren C-Alkylsubstitutionsprodukten gelangen kann. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



worin R_3 und R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, R_2 einen Alkylrest, R_1 einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet.

Gegenüber dem Verfahren der Patentschrift 146496 und der französischen Patentschrift 344980 wird hier der Schluß des Pyrimidinringes dadurch bewirkt, daß man zwei unsymmetrische Verbindungen aufeinander einwirken läßt. Es handelt sich also bei dem vorliegenden Verfahren um eine ganz neue Synthese der Barbitursäure und deren Alkyl-derivaten, die um so weniger vorauszusehen war, als die Urethane bisher überhaupt noch nicht zur Herbeiführung von Ringschlüssen benutzt wurden und die Urethane zudem als leicht zersetzliche Körper bekannt sind.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 230 oder 460 g Natrium in etwa 600 bis 700 g absolutem Alkohol werden 1300 g Malonaminsäureäthylester und 900 g Urethan zugesetzt. Dann wird

auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Reaktionsprodukt mit der nötigen Menge Salz- oder Essigsäure neutralisiert. Die auskristallisierende Barbitursäure wird auf die übliche Weise gereinigt.

In der gleichen Weise werden Mono- und Dialkylbarbitursäuren erhalten, wenn man von den entsprechenden Mono- und Dialkylmalonaminsäureestern ausgeht.

Die Kondensation kann nicht allein mit Metallalkoholaten, sondern auch mit anderen geeigneten Kondensationsmitteln, z. B. Natriumamid, Alkalimetallen und dergl., bewirkt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten, darin bestehend, daß man Malonaminsäureester bzw. deren Alkylsubstitutionsprodukte in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln mit Urethanen kondensiert.

No. 182045. (C. 14481.) Kl. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern.

Vom 28. März 1906.

Ausgelegt den 5. November 1906. — Erteilt den 21. Januar 1907.

Nach der Angabe von Conrad (Annalen 340, S. 398) werden Dialkylmalonaminsäureester durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dialkylcyanessigeste dargestellt. Hierbei wird ein Teil des Ausgangsmaterials zerstört. Nach dem vorliegenden Verfahren gelangt man in wesentlich rationellerer Weise zu den Dialkylmalonaminsäureestern, indem man Malonaminsäureester der Alkylierung unterwirft, entweder in der Weise, daß man gleichzeitig beide Alkylgruppen einführt oder daß man zunächst den Monoalkylmalonaminsäureester herstellt und diesen weiter alkyliert.

Die direkte Alkylierung der Malonaminsäureester war nicht vorherzusehen. Wenn auch die Darstellung von Dialkylmalonsäureestern durch Alkylierung von Malonsäureestern oder Monoalkylmalonsäureestern bekannt ist (vergl. Annalen 204, S. 130 u. ff.), so läßt sich hieraus kein Rückschluß auf das Verhalten der Malonaminsäureester ziehen, da nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen war, daß die Säureamidgruppe bei der Alkylierung keinen schädlichen Einfluß ausübt. So ist z. B.

eine direkte Alkylierung von Malonamid unbekannt; auch verläuft z. B. bei der Barbitursäure, die in engen Beziehungen zum Malonamid steht, die Alkylierung in der Weise, daß meist stickstoffalkylierte Produkte entstehen.

Beispiel 1.

131 g Malonaminsäureäthylester (vergl. Pinner, Berichte 28, S. 479) werden mit einer Lösung von 23 g Natrium in 350 ccm Alkohol versetzt, darauf 170 g Jodäthyl zugefügt und etwa 1 1/2 Stunden gekocht. Der hierbei entstehende Monoäthylmalonaminsäureäthylester wird dann weiter alkyliert, indem man 26 g Natrium, 450 ccm Alkohol und 170 g Jodäthyl hinzufügt und bis zur neutralen Reaktion kocht. Nach sechsstündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestilliert, mit Essigsäure versetzt, der Überschuß der Säure mit Soda abgestumpft und der Diäthylmalonaminsäureester ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Auskristallisieren aus Ligroin bildet der Körper Nadeln vom Schmelzpunkt 79°.

Zur weiteren Reinigung des Produkts kann man es im Vakuum abdestillieren.

Beispiel 2.

131 g Malonaminsäureäthylester werden mit einer Lösung von 46 g Natrium in etwa 500 ccm Alkohol versetzt und hierzu nach und nach 350 g Jodpropyl gegeben. Es wird solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Natrium, das in Form des Natriumsalzes des Malonamidesters vorhanden ist, zur Umsetzung gelangt, was ungefähr 5 bis 6 Stunden in Anspruch nimmt. Der Alkohol wird alsdann abdestilliert. Nach Zusatz von Essigsäure und Abstumpfen des Säureüberschusses mit Soda wird der entstandene Dipropylmalonaminsäureäthylester mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ligroin erhält man die

genannte Verbindung in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 92°.

An Stelle von Alkyljodiden können auch andere Alkylierungsmittel, wie z. B. Dialkylsulfat, Verwendung finden.

Die Dialkylmalonaminsäureester sollen als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Dialkylbarbitursäuren dienen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern, darin bestehend, daß man Malonaminsäureester alkyliert.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Malonaminsäureester zunächst eine Alkylgruppe einführt und die entstehenden Monoalkylmalonaminsäureester der weiteren Alkylierung unterwirft.

No. 171147. (C. 12891.) KL. 12 p. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

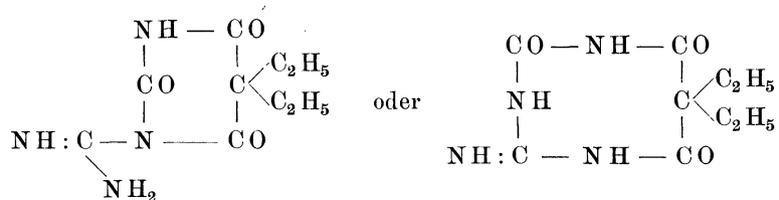
Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure.

Vom 16. Juli 1904.

Ausgelegt den 8. Januar 1906. — Erteilt den 2. April 1906.

Es wurde gefunden, daß man bei der Behandlung von Diäthylmalonsäureestern und Di-

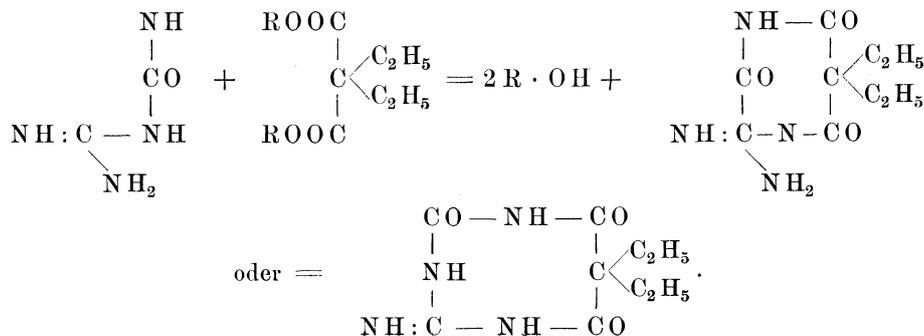
lanten oder analog wirkenden Kondensationsmitteln eine neue Verbindung erhält, welcher entweder die Formel



zukommt. Da sie beim Behandeln mit Schwefelsäure leicht in Diäthylbarbitursäure übergeht, erscheint die erstere Strukturformel als die wahrscheinlichere. Die neue Verbindung soll

deshalb als Guanyldiäthylbarbitursäure bezeichnet werden.

Ihre Bildung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Beispiel:

80,5 Gewichtsteile Natrium werden in 1300 Gewichtsteilen absolutem Alkohol gelöst und mit 216 Gewichtsteilen Diäthylmalonsäure-diäthylester und 152 Gewichtsteilen salzsaurem Dicyandiamidin 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht oder besser im geschlossenen Kessel auf etwa 105° erhitzt. Die Masse wird alsdann mit Salzsäure schwach angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und durch Behandeln mit Wasser vom Kochsalz befreit. Die zurückbleibende Guanyldiäthylbarbitursäure liefert bei längerem Kochen mit Mineralsäuren Diäthylbarbitursäure. Die Guanyldiäthylbarbitursäure ist leicht löslich in heißen Mineralsäuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol. Aus verdünnter heißer Salzsäure kristallisiert sie in gut ausgebildeten Säulen.

Statt des im Beispiel erwähnten Natriumalkoholats kann man analog wirkende Kondensationsmittel, z. B. Natriumamid oder Natriummetall, anwenden.

Die Guanyldiäthylbarbitursäure soll als Arzneimittel und zur Herstellung von Arzneimitteln Verwendung finden.

Im Patent 158591 ist die Kondensation von Malonsäureestern und Dicyandiamid beschrieben. Es entstehen aber dabei ganz andere Produkte als mit Dicyandiamidin, nämlich Cyanderivate des Pyrimidins. Übrigens scheint Dicyandiamid nur mit Malon- und Monoäthyl-

malonester in der Hauptsache im Sinne der Patentschrift 158591 zu reagieren, während es mit Diäthylmalonester Pyrimidine nur in ganz geringer Menge liefert, deren Entstehung zweifellos durch geringe Mengen von Dicyandiamidin, welches sich ja leicht aus dem Dicyandiamid bildet, bedingt ist.

Überträgt man nämlich das im Beispiel 3 des Patent 158591 beschriebene Verfahren auf Diäthylmalonester, so erhält man den größten Teil des Dicyandiamids und einen Teil des Diäthylmalonesters zurück neben einem Produkt, welches nach dem Ansäuern sich als Öl abscheidet und bei der Destillation in der Hauptsache in Diäthylelessigsäure und deren Ester unter Abspaltung von Kohlensäure zerfällt.

Dicyandiamidin dagegen gibt mit Diäthylmalonester kondensiert als Hauptprodukt Guanyldiäthylbarbitursäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Guanyldiäthylbarbitursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) und Diäthylmalonsäureester in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhitzt.

A. P. 808407 vom 6. Juli 1905, Br. R. Seifert (Chemische Fabrik von Heyden). Vergl. auch D. R. P. 187990 S. 1089.

PATENTANMELDUNG C. 14373. Kl. 12 p.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

**Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren
(5-Dialkyl-2-imino-4·6-dioxypyrimidinen).**

Vom 17. Februar 1906.

Ausgelegt den 19. November 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkyliminobarbitursäuren (5-Dialkyl-2-imino-4·6-di-

oxypyrimidinen) durch Erhitzen von C-C-Dialkylmalonsäurediarylestern mit Guanidin oder Guanidinsalzen.

PATENTANMELDUNG C. 14713. Kl. 12 p.

CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren, um die Iminogruppen in Iminobarbitursäuren und deren Abkömmlingen durch Sauerstoff zu ersetzen.

Vom 20. Juni 1906.

Ausgelegt den 3. Juni 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren, um die Iminogruppen in Iminobarbitursäuren und deren Abkömmlingen durch Sauerstoff zu ersetzen, dadurch gekennzeichnet,

daß man die erwähnten Körper mit mineral-sauren Metallsalzen erwärmt, in denen das Metall als Sesquioxyd enthalten ist.

No. 165224. (C. 12892.) Kl. 12 p. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
 AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

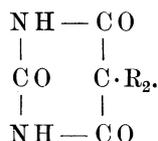
Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff.

Vom 16. Juli 1904.

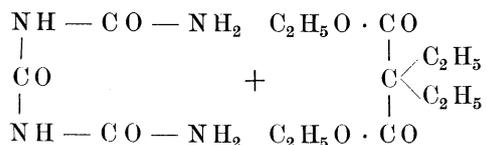
Erloschen November 1907.

Ausgelegt den 6. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Malonsäureester und Alkylmalonsäureester geben bekanntlich mit Harnstoff ringförmige Kondensationsprodukte, Barbitursäuren, von der allgemeinen Formel



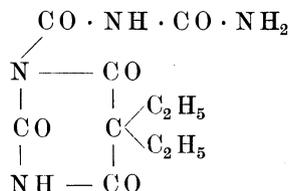
Es wurde nun gefunden, daß man Kondensationsprodukte mit einem neuen Ring von der allgemeinen Formel



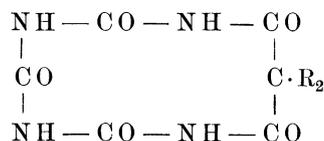
Beispiel:

38 Gewichtsteile Natrium werden in 600 Gewichtsteilen absolutem Alkohol gelöst und mit 108 Gewichtsteilen Diäthylmalonsäurediäthylester und 80 Gewichtsteilen Carbonyldiharnstoff 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler oder besser im geschlossenen Kessel auf 105° bis 110° erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Seine wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure Kristalle ab, welche durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden können. Man erhält weiße Kristallnadeln von der Formel: C₁₀H₁₄O₅N₄ (gefunden = 21,35 pCt N, berechnet 20,8 pCt N).

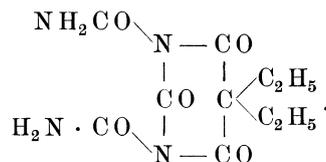
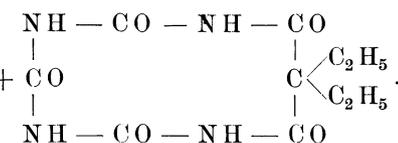
Es ist wahrscheinlich, daß der Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff die oben angegebene Zusammensetzung besitzt; denn eine Spaltung in Diäthylbarbitursäure, Kohlensäure und Ammoniak gelingt durch Kochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure nicht, würde aber eintreten müssen bei einem Ringschluß nach den Formeln:



und



erhält, wenn man Dialkylmalonsäureester mit Carbonyldiharnstoff kondensiert. Man führt diese Kondensation am zweckmäßigsten aus unter Benutzung von Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln, wie Natriumamid oder Natriummetall. Mit Diäthylmalonsäureester erfolgt die Reaktion nach der Gleichung



Der Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff schmilzt bei raschem Erhitzen, verflüchtigt sich aber bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Er ist unlöslich in Alkohol und Benzol und kristallisiert aus heißem Wasser in Nadeln. Diese sind in Ätznatron leicht löslich und aus dieser Lösung durch Mineral-säuren fällbar.

Der Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylmalonsäureester mit Carbonyldiharnstoff und Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln erhitzt.

No. 167332. (A. 10877.) Kl. 12 p.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der C C-Diäthylbarbitursäure.

Vom 12. April 1904.

Ausgelegt den 25. September 1905. — Erteilt den 11. Dezember 1905.

Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Phosgen auf die Amide einbasischer Säuren Harnstoffderivate entstehen [vergl. Journ. für prakt. Chemie (2), 5 (1872), S. 58 ff.]. Die Übertragung dieser Reaktion auf zweibasische Säuren ist bis jetzt nicht gelungen, da im Gegensatz zum Acetamid schon das Diamid der Oxalsäure mit Phosgen nicht unter Bildung von Harnstoffderivaten reagiert. Wird bei der Einwirkung dieser beiden Körper auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt eine vollständige Zersetzung des Oxamids ein.

Bei der vorstehend geschilderten Sachlage ließ sich nicht voraussehen, in welcher Weise sich die Einwirkung von Phosgen auf das Diamid der Diäthylmalonsäure gestalten würde. Es lag zunächst einerseits die Möglichkeit nahe, daß 1 Molekul des Phosgens mit 2 Molekul des Diamids in Reaktion treten würde, und daß gegebenenfalls aus diesem zuerst entstehenden Produkt durch Einwirkung von einem weiteren Molekul Phosgen unter Ringschluß ein zwölfgliedriger Ring entstand; andererseits mußte damit gerechnet werden, daß durch Abspaltung von je 1 Molekul Wasser aus je einer CO · NH₂-Gruppe des Diamids sich das Nitril der Diäthylmalonsäure bilden würde.

Versuche haben nun gezeigt, daß die Reaktion zwischen dem Diamid der Diäthylmalonsäure und Phosgen unter 100° in der Tat in dem zuletzt geschilderten Sinne verläuft, indem hierbei sich große Mengen von Nitril bilden, während kein Harnstoffderivat entsteht.

Wird jedoch die Reaktion über 100° ausgeführt, so tritt die Bildung des gewünschten Harnstoffderivats ein, dessen Ausbeute am günstigsten ist, wenn man die Reaktion bei etwa 150° durchführt; dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das gebildete Nitril beim Abdestillieren des überschüssigen Phosgens in das Destillat übergeht und in bekannter Weise in das Amid zurückverwandelt werden kann.

Beispiel:

Diäthylmalonamid wird mit überschüssigem Phosgen in geschlossenem Gefäß mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Danach werden das Phosgen und die Salzsäure durch Abdunsten entfernt, wobei das entstandene sehr leicht flüchtige Nitril mit übergeht; der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert und liefert so Kristalle der reinen Diäthylbarbitursäure vom Schmelzpunkt 191°. Von dem nicht in Nitril übergehenden Teile des Amids werden 30 bis 40 pCt in das Harnstoffderivat übergeführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure, darin bestehend, daß man Phosgen auf Diäthylmalonamid bei einer über 100° C liegenden Temperatur einwirken läßt.

Fr. P. 349856 vom 14. April 1904.

PATENTANMELDUNG A. 11462. Kl. 12 o.
AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Dialkylmalonamiden aus Dialkylmalonchloriden und Ammoniak.

Vom 5. November 1904.

Ausgelegt den 23. Oktober 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Dialkylmalonamiden aus Dialkylmalonchloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ammoniak in wäßriger Lösung anwendet.

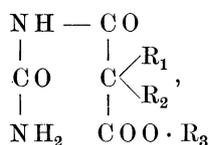
Fr. P. 358085 vom 27. September 1905. E. P. 19352 vom 25. September 1905. Die Bildung von Diäthylmalonamid erfolgt quantitativ beim Einfließenlassen von Malonylchlorid in die 5fache Ammoniak unter Rühren bei unterhalb 25°.

No. 193447. (B. 45503.) Kl. 12p. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF.
Verfahren zur Darstellung von 2·4·6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten.

Vom 14. Februar 1907.

Ausgelegt den 12. September 1907. — Erteilt den 25. November 1907.

Es wurde gefunden, daß die Estersäureureide der Malonsäure und der Alkylmalonsäuren von der allgemeinen Formel

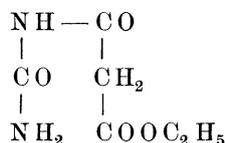


worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 ein Alkyl bedeutet, die Eigenschaft besitzen, mit alkalischen Agenzien, wie Natronlauge, Kaliumkarbonat, Bariumhydroxyd, Ammoniak, Trinatriumphosphat, Natriumäthylat, unter Abspaltung von Alkohol und Ringschließung, in 2·4·6-Trioxypyrimidin (Barbitursäure) bzw. dessen 5-Mono- und Dialkylderivate überzugehen. Es bietet sich hierdurch ein neuer Weg zur Darstellung dieser therapeutisch wertvollen Verbindungen.

Beispiel 1.

Darstellung von 2·4·6-Trioxypyrimidin (Barbitursäure).

Das als Ausgangsmaterial dienende Malonestersäureureid



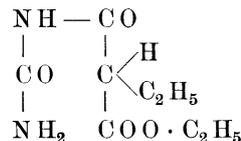
wird durch Einwirkung von Malonestersäurechlorid (Kp. 71° bei 15 mm) auf mindestens zwei Molekul Harnstoff und Trennung des Reaktionsgemisches mit Wasser erhalten. Das Ureid kristallisiert in schönen Prismen vom Fp. 128° und ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin.

2,7 kg des Ureids werden mit 8 l Natronlauge (doppelt normal) und 5 l Wasser übergossen. Die alkalische Reaktion verschwindet rasch, und es setzt sich schwerlösliches barbitursäures Natron zu Boden, das mit Salzsäure reine Barbitursäure ergibt.

Beispiel 2.

Darstellung von 5-Monoäthyl-2·4·6-trioxypyrimidin (Äthylbarbitursäure).

Das hierbei benutzte Äthylmalonestersäureureid



wird aus Äthylmalonsäurechlorid und Harnstoff gewonnen. Es schmilzt bei 133° und zeigt ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des Malonestersäureureids, nur ist es in Wasser etwas schwerer löslich. 2 kg des Ureids werden mit 10 l Sodalösung (normal) übergossen. Beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure, und das Ureid geht in Lösung, aus der mit Salzsäure reine Monoäthylbarbitursäure vom Fp. 191° gefällt wird.

Beispiel 3.

Darstellung von Diäthylbarbitursäure.

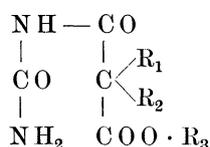
Zur Gewinnung von Diäthylbarbitursäure kann man gleich gut Diäthylmalonmethylestersäureureid (Fp. 115°) und Diäthylmalonäthylestersäureureid (Fp. 85°) verwenden. Beide werden aus den entsprechenden Estersäurechloriden und Harnstoff erhalten. Ihr chemisches und physikalisches Verhalten ist sehr ähnlich. Die Löslichkeit in Wasser ist gering.

1. 2,2 kg Diäthylmalonäthylestersäureureid werden mit 20 l konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gut durchgemischt. Nach 1 Stunde ist eine Lösung entstanden, die nach Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Ansäuern reine Diäthylbarbitursäure vom Fp. 188° (unkorr.) liefert.

2. 2,16 kg Diäthylmalonmethylestersäureureid werden mit 5 kg kristallisiertem Trinatriumphosphat und 20 l Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gut verrührt. Nach 2 Stunden ist alles Ureid in Lösung gegangen, und man kann mittelst Salzsäure 1,7 kg reine Diäthylbarbitursäure ausfällen.

Patent-Anspruch:

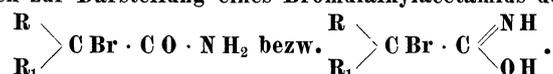
Verfahren zur Darstellung von 2·4·6-Trioxypyrimidin und dessen 5-Mono- und Dialkylderivaten, darin bestehend, daß man Estersäureureide der Malonsäure bzw. der Mono- oder Dialkylmalonsäuren der allgemeinen Formel



(R₁ und R₂ = Wasserstoff oder Alkyl,
R₃ = Alkyl)
mit alkalischen Agenzien bei Gegenwart oder
Abwesenheit von Wasser behandelt.

No. 165281. (K. 27262.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Bromdialkylacetamids der Formel:

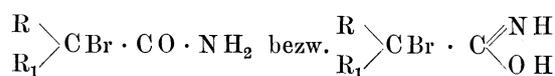


Zusatz zum Patente 158220 vom 10. Dezember 1903.

Vom 23. April 1904.

Ausgelegt den 10. Juli 1905. — Erteilt den 2. Oktober 1905.

Das Patent 158220, Kl. 12, betrifft die Darstellung einer neuen Klasse von Schlafmitteln von folgender allgemeiner Zusammensetzung:



wobei R und R₁ das Äthyl- oder Propylradikal bedeuten. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch das Methylpropylbromacetamid eine gute hypnotische Wirkung hat. Seine Darstellung erfolgt beispielsweise, indem man im Beispiel 1 der Beschreibung zum Hauptpatent das Diäthylacetylchlorid durch das Methylpropylacetylchlorid ersetzt, worauf man das erhaltene Brommethylpropylacetylchlorid in ätherischer Lösung in das Amid überführt. Letzteres stellt eine ölige Flüssigkeit vor, ist

in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Wasser und Ligroin schwieriger löslich.

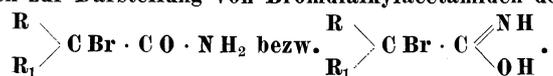
Das verwendete Methylpropylacetylchlorid stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeit vor, die nicht unzersetzt siedet; das Brommethylpropylacetylchlorid ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die in Wasser nicht, in Alkohol, Äther, Benzol aber sehr leicht löslich ist. Sie läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158220 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Brommethylpropylacetamid als Ausgangsmaterial Methylpropyl-essigsäure anwendet.

No. 166359. (K. 28264.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden der Formel:



Zusatz zum Patente 158220 vom 10. Dezember 1903.*)

Vom 23. April 1904.

Ausgelegt den 27. Juli 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß die Produkte der Patente 158220 und 165281 auch durch Bromierung der fertigen Dialkylessigsäureamide erhalten werden können.

Beispiele:

1,46 g Diäthylacetamid werden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Brom (64 g) tropfenweise versetzt. Die Substitution

*) Früheres Zusatzpatent 165281.

kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Das rohe Bromdiäthylacetamid nimmt man in wenig Äther auf, entfärbt die Lösung erforderlichenfalls mit wenig neutraler Tierkohle, destilliert dann den Äther ab und kristallisiert aus verdünntem Alkohol.

2,46 g Äthylpropylacetamid (dickes, schwach gelbliches Öl, welches nur schwer zum Kristallisieren zu bringen ist) werden in Wasser, event. unter Zuhilfenahme von etwas Spiritus gelöst oder doch wenigstens in eine Emulsion gebracht. Die Bromierung mit der berechneten Menge Brom (54 g) verläuft ähnlich wie bei der Di-

äthylverbindung, aber langsamer. Das abgeschiedene Bromderivat wird mit Hilfe von Äther isoliert. Es zeigt die bereits beschriebenen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 158220 und 165281 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus entsprechenden, nicht bromierten Dialkylelessigsäuren erhältlichen Dialkylelessigsäureamide mit Brom behandelt.

No. 170629. (K. 28263.) Kl. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.

Zusatz zum Patente 158220 vom 10. Dezember 1903.)*

Vom 23. April 1904.

Ausgelegt den 10. Juli 1905. — Erteilt den 26. März 1906.

Das Hauptpatent 158220 betrifft ein Verfahren zur Darstellung der Diäthyl- bzw. Dipropylbromacetamide. Das Zusatzpatent 165281 betrifft die Darstellung des Methylpropylbromacetamids. Bei diesen Verfahren erfolgt die Überführung der COOH-Gruppe in die CO·NH₂-Gruppe in der Weise, daß man zuerst auf die Alkylelessigsäuren Phosphorhalogene und hierauf Ammoniak einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß der Ersatz der COOH-Gruppe durch die CO·NH₂-Gruppe auch in anderer Weise erfolgen kann. Die einzelnen Wege zur Erreichung des angestrebten Zieles ergeben sich aus folgenden Beispielen:

Beispiel 1.

70 g Bromdiäthylelessigsäureäthylester werden in Alkohol gelöst und mit wäßrigem Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Nach Vollendung der Reaktion wird der Alkohol abdestilliert, das ausgeschiedene Amid filtriert und zwecks Reinigung aus Ligroin umkristallisiert.

Beispiel 2.

65 g bromdiäthylelessigsäures Ammon (gelbliche, sehr leicht lösliche hygroskopische Kristall-

masse) werden im Vakuum vorsichtig und allmählich auf etwa 110° erhitzt; es spaltet sich dabei Wasser ab und ein kleiner Teil des Amids sublimiert. Der Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt und zwecks Reinigung mehrere Male aus Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

In ähnlicher Weise wird das bromdipropylelessigsäure Ammon in das entsprechende Amid übergeführt. Das Ausgangsmaterial ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert in gelblichen Kristallen.

Patent-Anspruch:

Das durch die Patente 158220 und 165281 geschützte Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden dahin abgeändert, daß man die entsprechenden Dialkylelessigsäuren statt über die Halogenide, wie bei den erwähnten Patenten, hier über die Ester oder Ammoniumsalze der Bromdialkylelessigsäuren hinweg nach den für die Darstellung von Säureamiden üblichen Methoden in die entsprechenden Amide überführt.

*) Frühere Zusatzpatente: 165281 und 166359.

No. 175585. (K. 28262.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.

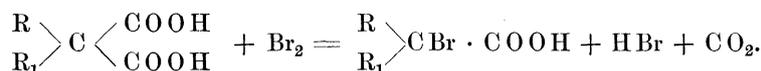
Vom 23. April 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Im weiteren Verfolge des Erfindungsgegenstandes des Patentes 158220 wurde gefunden, daß die dort gekennzeichneten Produkte auch auf anderem als dem durch Patent 158220 geschützten Wege dargestellt werden können.

Anstatt aus den Dialkylmalonsäuren die Dialkylelessigsäuren darzustellen und diese dann in die gesuchten Dialkylacetamide überzuführen, kann man auf die Dialkylmalonsäuren direkt Brom einwirken lassen und die so erhaltenen

Bromalkylelessigsäuren dann in das Amid überführen. Zu diesem Zweck werden die Dialkylmalonsäuren, z. B. 64 g Diäthylmalonsäure, mit äquimolekularen Mengen (64 g) Brom in geschlossenen Gefäßen mehrere Stunden (6 bis 10 Stunden) auf etwa 160 bis 180° erhitzt. Bei dieser Reaktion erfolgt Abspaltung von Kohlensäure und Eintritt des Broms in das Molekül des Malonsäurerestes in einer Operation:



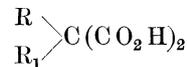
Die Diäthylbromessigsäure stellt ein helles, rauchendes, gelbliches Öl vor, das bei etwa 200 bis 201° unter Bromwasserstoffabspaltung siedet. In Wasser ist es kaum, in Alkohol oder Äther hingegen leicht löslich. Ihre Verarbeitung auf das Amid kann nach der in Beispiel 2 des Patentes 158220 angegebenen Weise erfolgen, nur bleibt der Bromzusatz nach erfolgter Darstellung des Säurehalogenids fort, vielmehr wird es dann direkt in das Amid übergeführt. An Stelle der dort angegebenen 576 g Dipropylelessigsäure (4 Moleküle) kommen hier 780 g (4 Moleküle) der Diäthylbromessigsäure zur Anwendung.

In ähnlicher Weise können die anderen Bromalkylelessigsäuren in die entsprechenden Amide übergeführt werden. Die Brommethylpropylelessigsäure siedet bei 204 bis 205°, die

Bromäthylpropylelessigsäure bei 212 bis 213°, die Bromdipropylelessigsäure bei 228 bis 230°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die bei der Bromdiäthylelessigsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden Dialkylmalonsäuren der Formel



(R und R₁ = Äthyl oder Propyl, oder R = Methyl und R₁ = Propyl) mit Brom behandelt und die entstandenen Dialkylbromessigsäuren in üblicher Weise in ihre Amide überführt.

No. 168451. (K. 27889.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetyldiäthylamid.

Vom 19. August 1904.

Ausgelegt den 30. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

In Heft 25, S. 1104 der Münchener Medizinischen Wochenschrift vom Jahre 1904 finden sich Angaben über die physiologische Wirkung der in der Amidogruppe äthylierten Dipropylacetamide. Nach diesen kommt dem Monoäthylprodukt eine stark krampferregende

Wirkung zu, während das Dipropylacetyldiäthylamid nur eine geringe Wirkung auslöst.

Es wurde nun gefunden, daß bei den entsprechenden Substitutionsprodukten der Diäthylacetamide die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Das Diäthylacetmonoäthylamid besitzt

gar keine erregende Wirkung, während das in der Amidogruppe zweifach substituierte Diäthylacetamid, also das Diäthylacetdiäthylamid, eine hervorragend erregende und temperaturerhöhende Wirkung beim Tier ausübt.

Bei einem Hund von etwa 6 kg Gewicht wird durch 2 g des Diäthylacetdiäthylamids der Herzschlag innerhalb einer Stunde von 120 auf 150 erhöht, wobei die Temperatur sich auch nahezu um einen Grad steigert.

Im folgenden wird das Verfahren zur Darstellung des Diäthylacetdiäthylamids beschrieben.

Beispiel 1.

135 g Diäthylacetylchlorid läßt man zu 225 g einer 33 procentigen wäßrigen Lösung von Diäthylamin zufließen. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert.

Beispiel 2.

135 g Diäthylacetylchlorid werden in 400 ccm Äther gelöst und mit 75 g Diäthylamin versetzt. Man destilliert den Äther ab und erhält alsdann das gesuchte Produkt.

Das Diäthylacetyl-diäthylamid ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 220 bis 221° C unzersetzt siedet; in Äther und Benzol ist sie leicht, in Wasser etwa im Verhältnis von 1 : 70 löslich; sie besitzt einen mentholartigen Geruch und Geschmack.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetyl-diäthylamid, dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylacetylchlorid auf Diäthylamin einwirken läßt.

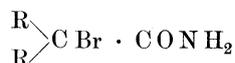
No. 186739. (H. 35579.) Kl. 12 o. DR. PAUL HOERING UND DR. FRITZ BAUM
IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren.

Vom 22. Juni 1905.

Ausgelegt den 28. Februar 1907. — Erteilt den 21. Mai 1907.

Durch die Patentschrift 158220, Kl. 12 o, ist ein Verfahren zur Darstellung der C-Dialkylbromacetamide der allgemeinen Formel



(worin R Äthyl oder Propyl bedeutet) und ihr hoher therapeutischer Wert als schlafserzeugende Mittel bekannt geworden. Ein neues vorteilhaftes Verfahren zur Gewinnung dieser Substanzen bietet sich, wenn man statt nach dem genannten Verfahren von den Dialkyllessigsäuren von den Dialkylcyanessigsäuren ausgeht. Diese Säuren lassen sich durch geeignetes Erhitzen glatt in die bisher nur aus den entsprechenden Amidon gewinnbaren Dialkylacetoneitrile (vergl. Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. XXIII, S. 191) überführen, welche durch Bromierung in die bisher nicht bekannten Dialkylbromacetoneitrile verwandelt werden, die weiterhin unter besonderen Bedingungen glatt zu den Dialkylbromacetamiden verseifbar sind.

Da die Dialkyllessigsäuren zurzeit technisch nur aus den entsprechenden Dialkylmalonsäuren gewonnen werden und die Darstellung der letzteren praktisch ihren Ausgangspunkt von der Umsetzung chloressigsaurer Salze mit Cyankalium nimmt, geht bei der Darstellung der

Dialkyllessigsäuren das ursprünglich mittelst Cyankalium eingeführte Stickstoffatom verloren und muß als Amidstickstoff aufs neue durch das Verfahren der Patentschrift 158220 in das Molekül wieder eingeführt werden, während bei Verwendung der Dialkylcyanessigsäuren, deren Darstellung von der gleichen Umsetzung zwischen chloressigsaurer Salzen und Cyankalium ausgeht, wie leicht ersichtlich, dieses Stickstoffatom durch alle Wandlungen des Moleküls erhalten bleibt.

Über die dem neuen Verfahren zugrunde liegenden Reaktionen sei folgendes angeführt:

Bekanntlich zerfällt die Cyanessigsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Acetonitril. Über das analoge Verhalten von Mono- und Dialkylcyanessigsäuren liegen nur Angaben von John C. Hessler (Amer. Chem. Journ., Bd. 22, S. 169 und B. C. Hesse, ebenda, Bd. 18, S. 723) vor. Danach zerfällt die Äthylcyanessigsäure beim Erhitzen auf 170° bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäure und Butyrolacetoneitril (l. c., Bd. 22, S. 173). Dagegen siedet die Diäthylcyanessigsäure nach den Angaben ihres Entdeckers auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt (l. c., Bd. 18, S. 748). Sie ist ferner gegen die Einwirkung von konzentrierten Säuren und Alkalien sehr beständig.

Es war daher nicht vorauszusehen, daß es gelingen werde, die Dialkylcyanessigsäure in analoger Weise wie die Cyanessigsäure glatt in Kohlensäure und die Dialkylacetonitrile durch Erhitzen zu spalten.

Während die Diäthylcyanessigsäure unter 18 mm Druck bei etwa 157° unzersetzt siedet, erreicht das Thermometer beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck nach einem allmählichen Ansteigen ziemlich rasch 230 bis 235°, und die Diäthylcyanessigsäure geht unzersetzt über. Es ist nun Hesse, der über den Siedepunkt der Diäthylcyanessigsäure bei gewöhnlichem Druck keinerlei Angaben macht, der verhältnismäßig sehr geringe Unterschied zwischen diesen Siedepunkten ganz entgangen. Dieser rührt aber davon her, daß die Diäthylcyanessigsäure auch beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zum geringen Teil eine Spaltung in Kohlensäure und Diäthylacetonitril erleidet. Letzteres, das viel niedriger siedet, wirkt auf die Flüchtigkeit der Diäthylcyanessigsäure derart ein, daß ihr Siedepunkt unter den Zersetzungspunkt herabgesetzt wird. Erhitzt man aber die Diäthylcyanessigsäure in geeigneter Weise derart, daß das bei der Spaltung gebildete Diäthylacetonitril überdestilliert, die Säure aber möglichst zurückgehalten wird, so gelingt es, durch zwei- bis dreimal wiederholtes Destillieren ganz reines Diäthylacetonitril zu erhalten. Auch das bis jetzt noch nicht beschriebene Dipropylacetonitril konnte auf gleiche Weise aus der Dipropylcyanessigsäure als angenehm pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 183 bis 184° erhalten werden. Auf gleiche Weise können andere homologe Dialkylacetonitrile dargestellt werden. Die so gewonnenen Dialkylacetonitrile werden durch Behandeln mit 1 Molekul Brom in die entsprechenden Dialkylbromacetonitrile verwandelt. Diese stellen farblose, auch bei gewöhnlichem Druck zumeist unzersetzt destillierende Öle dar. Das Diäthylbromacetonitril besitzt den Kp.₇₆₀ 183 bis 185° und Kp.₁₄ 68°, Dipropylbromacetonitril den Kp.₇₆₀ 209° und Kp.₁₈ 103 bis 104°. Die Dialkylbromacetonitrile gehören zu den sehr schwer verseifbaren Nitrilen und bleiben bei Anwendung der meisten bekannten Verfahren zur Verseifung von Nitrilen unangegriffen.

Es liegt hier eine bisher in der aliphatischen Reihe noch in keinem Fall beobachtete sterische Behinderung einer chemischen Reaktion vor, mit Ausnahme etwa der Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylmalonsäureester (vergl. E. Fischer und Dilthey, Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 35 [1902] S. 845 und 846 und S. 851). Andere, anlässlich der Ausarbeitung vorliegender Erfindung ausgeführte Untersuchungen haben nämlich ergeben, daß nicht nur die Verseifung der Nitrilgruppe,

sondern auch die für letztere sehr typische, durch Anlagerung von 1 Molekul Alkohol und 1 Molekul Salzsäure erfolgende Umwandlung in die Iminoäthergruppe nicht Platz greift. Während bekanntlich das Acetonitril und der Cyanessigsäureäthylester (vergl. Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 28 [1895] S. 478) sich leicht in die entsprechenden Iminoäther überführen lassen, ist dies nicht der Fall beim Diäthylacetonitril und dem Diäthylcyanessigsäureester, ferner auch nicht beim Bromdiäthylacetonitril und Oxydiäthylacetonitril (Diäthylketonecyanhydrin).

Es wurde nun gefunden, daß die Verseifung der Dialkylbromacetonitrile zu den zugehörigen Amidnitrilen glatt durch Einwirkung von hochkonzentrierter Schwefelsäure gelingt. Bei 7stündigem Kochen mit 60prozentiger Schwefelsäure, wobei die Temperatur der siedenden Säure etwa 145° beträgt, bleibt noch ein großer Teil des Nitrils unverändert, der angegriffene Teil aber ist vollständig verseift. Bei mehrstündigem Kochen mit konzentrierter Salzsäure bleibt das Nitril beinahe vollständig unverändert; löst man aber das Nitril in reiner konzentrierter Schwefelsäure, worin es sich sehr leicht auflöst, fügt event. noch eine geringe Menge Wasser hinzu und überläßt die Mischung längere Zeit sich selbst oder erwärmt auch auf dem Wasserbade, so entsteht das Amid in vorzüglicher Ausbeute.

Analoge Fälle, in welchen durch konzentrierte Schwefelsäure sonst infolge sterischer Behinderung sehr schwer oder nicht verseifbare Nitrile sich zum zugehörigen Säureamid verseifen lassen, sind aus Beispielen in der aromatischen Reihe mehrfach bekannt. (Vergl. z. B. Liebigs Annalen, Bd. 265 [1891] S. 371 und Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 3. Auflage [1903] S. 1173 bis 1178.) Da aber bekanntlich zwischen dem Verhalten aromatischer und aliphatischer Verbindungen gegenüber derselben Reaktion oft ein tiefgreifender Unterschied zutage tritt, so war auch in vorliegendem Falle nicht mit Bestimmtheit vorauszusehen, daß die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure, nachdem alle anderen Mittel zur Verseifung der Dialkylacetonitrile versagt hatten, doch glatt zum Ziele führen werde. Die in der Patentschrift 137846, Kl. 12, beschriebene Verseifung der Cyanmethanthranilsäurealkylester zu den Esteramiden der Phenylglyzin-o-karbonsäure durch konzentrierte Schwefelsäure kommt hier gleichfalls nicht in Betracht, da es sich in diesem Fall um eine am Ende einer offenen Kette stehende Nitrilgruppe handelt.

Beispiel 1.

100 Teile Diäthylcyanessigsäure werden unter Verwendung eines geeigneten Fraktionier-

aufsatzes in einem Destillierkolben auf 170 bis 200° erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destilliert bei langsamem Erhitzen der Kolbeninhalt größtenteils zwischen 150 bis 175° über; das Destillat wird aus demselben Apparat nochmals destilliert und geht jetzt größtenteils bei 145 bis 155° über. Wird das zweite Destillat über geglühter Pottasche oder über Natrium nochmals destilliert, so erhält man ein reines, gut riechendes Produkt von konstantem Siedepunkt 144°. Auch durch längeres Erhitzen unter Rückflußkühlung kann eine Umwandlung der Dialkylcyanessigsäure in das entsprechende Acetonitril bewirkt werden. Eine vollständige Umwandlung wird aber nach dem Gesagten nur dann leicht erreicht werden, wenn man das Erhitzen unter Druck vornimmt.

In analoger Weise gewinnt man aus der Dipropylcyanessigsäure das Dipropylacetonitril als farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 183 bis 184° konstant siedet.

Beispiel 2.

10 G.-T. reines Diäthylacetonitril werden mit 17,50 G.-T. Brom 2 $\frac{1}{2}$ Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt neutralgewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein wasserhelles, farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen und in der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird. Im Kolben hinterbleiben ganz geringe Mengen eines schwarzen Harzes. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von etwas nicht angegriffenem Ausgangsmaterial geht die Hauptmenge bei 13 mm von 65 bis 75° über, während im Kolben sehr wenig einer hoch siedenden Substanz zurückbleibt.

Die Hauptfraktion geht bei nochmaligem Destillieren sehr konstant unter 14 mm Druck bei 68° über. Die völlige Konstanz des Siedepunktes und eine Brombestimmung (gefunden Brom 45,25 pCt, berechnet 45,45 pCt) beweisen, daß ganz reines Diäthylbromacetonitril vorliegt. Es läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck fast ohne jede Zersetzung destillieren und geht

hierbei als ganz farbloses, wasserhelles Öl bei 183 bis 185° über.

Beispiel 3.

12 Teile Dipropylacetonitril werden mit 16 Teilen Brom unter Zusatz von etwas Eisenfeilspänen so lange unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet ist. Die weitere Aufarbeitung geschieht genau wie im vorhergehenden Beispiel. Das Dipropylbromacetonitril stellt eine farblose, wasserhelle, im Geruch schwach an das nicht bromierte Ausgangsmaterial erinnernde Flüssigkeit dar, die bei 18 mm Druck bei 103 bis 104° konstant siedet. Bei gewöhnlichem Druck siedet es unter etwas stärkerer Zersetzung als das Diäthylbromacetonitril, jedoch größtenteils unzersetzt bei 209 bis 211° als farblose Flüssigkeit.

Eine Brombestimmung der reinen Substanz ergab 39,03 pCt statt 39,2 pCt.

Beispiel 4.

176 g Bromdiäthylacetonitril werden in 1000 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 20 bis 30 ccm Wasser hinzugefügt und die Lösung 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodann gießt man in das fünffache Volumen Wasser. Es scheidet sich ein Öl ab, das binnen kurzem fest wird; nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt das reine Diäthylbromacetamid bei 64 bis 65°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylcyanessigsäuren durch Erhitzen, z. B. durch wiederholtes langsames Destillieren, in die entsprechenden Dialkylacetonitrile überführt, diese der Einwirkung von Brom unterwirft und die so gewonnenen Dialkylbromacetonitrile mit konzentrierter Schwefelsäure zu den Dialkylbromacetamiden verseift.

No. 170534. (G. 20104.) KL. 12 o. DR. SIMON GÄRTNER IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat.

Vom 5. Juli 1904.

Ertoschen Juli 1906.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 19. März 1906.

J. Liebig erwähnt gelegentlich seiner Vorschrift zur Reinigung von Rohchloral dessen Umwandlung durch konzentrierte Schwefelsäure in eine feste weiße, in Wasser und Alkohol ganz unauflösliche Masse (Liebig's Annalen der Chemie I, 194 und 209).

Die Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt nach diesen Angaben in zwei Phasen:

Zunächst entsteht flüssiges, wasserfreies Chloral, das dann bei weiterer Berührung mit der Schwefelsäure in die oben erwähnte unlösliche Form übergeht.

Ein anderes Resultat erhält man, wenn konzentrierte Schwefelsäure auf Chloralhydrat oder Chloralalkoholat einwirkt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle in drei Phasen:

Zunächst entsteht ein bisher noch unbekanntes festes Chloral, das bei weiterer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in zweiter Phase flüssiges, wasserfreies Chloral und schließlich in dritter Phase auch die unlösliche feste Modifikation des Chlorals liefert.

Neu ist an diesem Verfahren die Darstellung der in der ersten Phase entstehenden festen Chloralverbindung. Man erhält sie, wenn man die Einwirkung der Schwefelsäure in dem Moment unterbricht, wo das Chloralhydrat oder Chloralalkoholat in das erste feste Produkt umgewandelt ist, indem man die Schwefelsäure entfernt und das Produkt zunächst mit verdünnten Säuren und schließlich mit wenig Wasser auswäscht. Es hat viel Ähnlichkeit mit dem gemäß Patent 165984 erhältlichen Produkt; es muß aber dahingestellt bleiben, ob die beiden Substanzen identisch sind oder nicht.

Von Wasser und Alkohol wird das nach den vorstehenden Angaben dargestellte neue Produkt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig aber beim Erwärmen unter Bildung von Chloralhydrat bzw. Chloralalkoholat gelöst. Es stellt ein weißes Pulver dar, das beim Erhitzen ohne zu schmelzen destilliert und sich dann beim Abkühlen zu einer Flüssigkeit verdichtet. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich ein Teil allmählich, während der andere Wasser anzieht und in Chloralhydrat übergeht. Durch Alkalien entstehen Chloroform und Ameisensäure. Das

Produkt hat schwachen Geruch nach Chloral und schwachen, eigentümlichen Geschmack. Es besitzt die Zusammensetzung des Chlorals und soll als Hypnotikum und Anästhetikum Verwendung finden.

Zur Darstellung dieses Produktes verfährt man folgendermaßen:

Beispiel:

Chloralhydrat übergießt man mit etwa der Hälfte seines Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure und läßt ruhig stehen, bis sich über der Schwefelsäure eine weiße teigartige Masse gebildet hat, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Darauf läßt man die Schwefelsäure ablaufen und trägt die breiige weiche Masse in kleinen Portionen in gut gekühlte verdünnte Salz- oder Schwefelsäure ein. Das hart gewordene Produkt saugt man von der Flüssigkeit ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser die Säure fort und trocknet im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure.

An Stelle von Chloralhydrat kann auch Chloralalkoholat verwendet werden.

Das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Produkt zeichnet sich vor dem Chloralhydrat bzw. Chloralalkoholat dadurch aus, daß es bei der Verwendung als Hypnotikum und Anästhetikum in Substanz eingegeben werden kann, da es in reinem Wasser nur schwer, in saurem sogar fast unlöslich ist und die ätzenden, auf die Schleimhäute des Magens sehr ungünstig wirkenden Eigenschaften des Chloralhydrates nicht besitzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung der Schwefelsäure unterbricht, sobald das in Wasser lösliche feste Chloral entstanden ist, indem man das Reaktionsprodukt nacheinander mit verdünnten Säuren und Wasser behandelt.

A. P. 768744, S. Gaertner, vergl. auch D. R. P. 139392, B. VII, S. 647.

No. 165984. (G. 18706.) KL. 12o. DR. SIMON GÄRTNER IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals.

Vom 8. August 1903.

Ausgelegt den 16. Februar 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Meyer und Dulk haben durch Einwirkung von flüssigem Trimethylamin auf Chloral eine feste Masse erhalten (Annalen der Chemie 171, 76), von der sie annehmen, daß sie aus einem Gemenge von mehreren polymeren Chloralen bestand. Das Reaktionsprodukt war durch eine klebrige Beimengung verunreinigt, die nicht entfernt werden konnte, ohne daß das ganze Produkt Zersetzung erlitt, so daß eine Reindarstellung des ursprünglichen Reaktionsproduktes von Chloral und Trimethylamin nicht möglich war.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Einwirkung von Pyridin oder anderen Aminen auf Chloral in der Kälte und Behandeln des Produktes mit Mineralsäuren zu einem einheitlichen und beständigen Polychloral (C_2OHCl_3)_x gelangt, welches hypnotische Wirkung besitzt und ein sehr brauchbares Schlafmittel bildet.

Zur Darstellung dieses Polychlorals versetzt man beispielsweise Chloral unter energischer Kühlung mittelst Eis und Rühren tropfenweise mit Pyridin, bis die Masse zu erstarren beginnt, und rührt dann weiter, bis sie völlig hart geworden ist. Sodann zerkleinert man rasch die schneeweiße Masse und schüttelt sie etwa 50 Minuten lang mit der Hälfte ihres Gewichtes an verdünnter Salzsäure oder anderen Säuren, saugt die Flüssigkeit von dem Unlöslichen sofort scharf ab und wäscht mit kaltem Wasser nach, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert. Das erhaltene Produkt preßt man gut ab, zerkleinert und trocknet es (zweckmäßig im Vakuum) über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. An Stelle von Pyridin kann man auch andere Amine, wie Allylamin usw., zum Polymerisieren des Chlorals verwenden.

Die Polymerisation des Chlorals kann auch in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel erfolgen. Beispielsweise löst man Chloral in dem gleichen Gewicht Petroläther, Äther oder Chloroform, gibt unter Kühlung eine Auflösung von Dimethylamin (2 pCt vom Gewichte des Chlorals) in demselben Lösungsmittel hinzu und läßt 2 Stunden in der Kälte stehen, wobei sich eine weiße, feste Substanz ausscheidet, die abgesaugt wird. Die Reinigung des Produktes erfolgt wieder durch Schütteln mit Säuren. Statt Dimethylamin kann auch Triäthylamin zum Polymerisieren des Chlorals verwendet werden.

Das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Polychloral ist eine weiße, nach Chloral riechende Substanz, welche sich von

den schon bekannten Polychloralen dadurch unterscheidet, daß sie sich bereits in Wasser und Alkohol von gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher vollständig löst unter Bildung von Chloralhydrat bzw. Chloralalkoholat. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Alkalien glatt in Chloroform und Ameisensäure gespalten. Es besitzt eine stark hypnotische Wirkung, wirkt daneben auch anästhesierend und ist weniger giftig als Chloralhydrat.

Wie aus der Abhandlung von Meyer und Dulk zu ersehen ist, stellen diese beiden Autoren ihr Produkt dar, indem sie flüssiges Trimethylamin zu wasserfreiem Chloral tropfen lassen; es beginnt eine lebhaft Polymerisation unter knatterndem Geräusch.

Zur Entfernung des Amins aus dem porzellanartigen Polymerisationsprodukt schreiben Meyer und Dulk anhaltendes Überleiten von Luft vor. Man erhält so ein Produkt, das auch bei der Behandlung mit verdünnten Säuren ein einheitliches lösliches Polychloral nicht liefert. Es beruht dies wahrscheinlich auf folgenden Tatsachen:

1. Flüssiges Trimethylamin wirkt auf Chloral weit energischer polymerisierend als alle übrigen Amine; es geht dies schon aus den äußeren Begleiterscheinungen der Reaktion hervor, da alle anderen Amine nicht so heftig zu wirken imstande sind, daß die Polymerisation von kleinen Explosionen begleitet wird.

Weiter geht aber diese besonders starke Polymerisationswirkung des flüssigen Trimethylamins auch daraus hervor, daß an Stelle eines einheitlichen Polychlorals ein Gemisch von mehreren polymeren Chloralen entsteht.

Diese Schwierigkeit in der Darstellung eines einheitlichen Polychlorals wird beseitigt, indem man, wie erwähnt, entweder mit einem beliebigen Amin, außer Trimethylamin, polymerisiert, oder wenn Trimethylamin verwendet wird, dieses nur nach starker Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel benutzt, wodurch die Reaktion so gemäßigt wird, daß ein einheitliches Polychloral entsteht.

2. Wie aus der Vorschrift von Meyer und Dulk weiter zu entnehmen ist, wird das Amin aus dem rohen Polymerisationsprodukt durch anhaltendes Überleiten von Luft entfernt. Da diese Operation ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, bleibt das Amin an manchen Stellen verhältnismäßig lange mit dem Roh-

produkt in Berührung, was zur Folge hat, daß an den betreffenden Stellen das Trimethylamin noch weiter polymerisierend wirkt.

Andererseits tut die darübergeleitete Luft auch ihr möglichstes, um das Produkt zu verändern, da das Rohprodukt ein Gemisch von mehreren polymeren Chloralen vorstellt, unter denen sich auch solche befinden, die gegen feuchte Luft unbeständig sind und damit verschmieren.

Es ist daher nicht verwunderlich und wohl verständlich, wenn Meyer und Dulk nach ihrer Vorschrift ein undefinierbares Produkt erhalten, das durch nachherige Behandlung mit Säuren nicht in das gemäß dem vorliegenden Verfahren darstellbare Präparat übergeht.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird das Rohprodukt alsbald durch Behandeln mit Säuren vom Amin befreit, wodurch eine weitere Polymerisation ausgeschlossen ist. Auch kann das Produkt nicht verschmieren, da es in saurer Lösung gegen Wasser beständig ist, so daß zur

Darstellung eines einheitlichen reinen Produktes alle Bedingungen gegeben sind.

Nach diesen Ausführungen sind folgende Bedingungen in der von Meyer und Dulk angegebenen Arbeitsweise nicht vorgesehen, die von wesentlichem Einfluß auf das Ergebnis des vorliegenden Verfahrens sind:

1. Trimethylamin darf nur in Gegenwart von verdünnend wirkenden, indifferenten Lösungsmitteln zur Polymerisation verwendet werden.

2. Das rohe Polymerisationsprodukt darf nur in Gegenwart von Säuren mit Wasser in Berührung kommen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals, dadurch gekennzeichnet, daß man das Einwirkungsprodukt von Aminen auf Chloral mit verdünnten Säuren behandelt.

No. 176063. (L. 19628.) Kl. 12 o. DR. OSKAR LIEBREICH IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von trockenen Präparaten für Chloroformerzeugung.

Vom 29. Mai 1904.

Ausgelegt den 30. Oktober 1905. — Erteilt den 3. September 1906.

Es ist bekannt, daß Chloralhydrat in alkalischen Lösungen unter Entwicklung von Chloroform zerfällt.

Wenn man unter Benutzung dieser Erfahrungstatsache Chloroform erzeugen will, so bedarf man somit zweier verschiedener Reagenzien, nämlich des Chloralhydrats und eines Alkalis, d. h. eines Ätzalkalis, eines kohlen-sauren Alkalis oder eines Erdalkalis, worunter hier auch Magnesia zu verstehen ist. Hieraus entsteht eine gewisse Schwierigkeit für die Herstellung von Chloroform für die Verwendung im Felde oder in von Kulturstätten entfernten Gegenden. Überdies liegt bei diesem Verfahren auch darin eine Schwierigkeit, daß die Reagenzien wenigstens in annähernd äquivalenten Mengen benutzt und daher abgewogen werden müßten.

Vorliegende Erfindung bezweckt, diesen Mangel der bekannten Art der Chloroformherstellung durch Herstellung einer trockenen Mischung zu beseitigen, welche dauernd vorrätig gehalten werden kann und für ihre Verwendung nur der Zufügung von Wasser oder einer wäßrigen Lösung bedarf.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß die sonst zur Bildung des Chloroforms

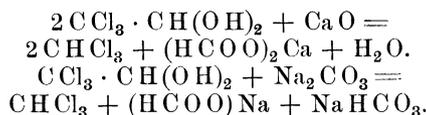
benutzten kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden in wasserfreiem Zustande nicht auf Chloralhydrat reagieren, daß vielmehr zu diesem Zweck es der Zufügung von Wasser bedarf.

Diese Beobachtung ist insofern überraschend, als bei Mischungen von kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden mit Chloralhydrat alle Bedingungen erfüllt sind, welche für die Bildung von Chloroform notwendig scheinen, da in dem Chloralhydrat Wasser ohnehin gegenwärtig ist. Gleichwohl findet, wie Versuche gezeigt haben, bei Vermischung von Chloralhydrat mit wasserfreien kohlensauren Alkalien oder mit alkalischen Erden (im Gegensatz zu trockenem Natriumhydroxyd) eine Zerlegung des Chloralhydrats unter Bildung von Chloroform nicht statt.

Bei der Ausführung der Erfindung verfährt man zweckmäßig so, daß man Chloralhydrat mit den obengenannten Substanzen mischt und behufs Verlangsamung der Gasentbindung und bequemerer Verwahrung in Stücke preßt.

Die Umsetzung bei der Entbindung von Chloroform aus den Mischungen von Chloralhydrat und Ätzkalk, sowie diejenige für Chloral-

hydrat und kohlensaures Natron ist aus den nachstehenden Gleichungen ersichtlich.



Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von trockenen Präparaten für Chloroformerzeugung, dadurch gekennzeichnet, daß Chloralhydrat mit wasserfreien kohlensauren Alkalien oder mit alkalischen Erden (einschließlich Magnesia) zusammengebracht wird.

PATENTANMELDUNG V. 6090. KL. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Dimethyläthylkarbinolhydrat, Chloralhydrat und Wasser.

Vom 5. Juli 1905.

Zurückgezogen Juni 1907.

Ausgelegt den 12. November 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Dimethyläthylkarbinolhydrat, Chloralhydrat und Wasser, darin bestehend, daß man die

Mischung von gleichmolekularen Mengen dieser Stoffe einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt.

PATENTANMELDUNG V. 6187. KL. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Trimethyläthylenchloral aus Chloral und Amylenhydrat.

Vom 20. September 1905.

Zurückgezogen Juni 1907.

Ausgelegt den 8. Oktober 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Trimethyläthylenchloral aus Chloral und Amylenhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man Amylenhydrat

auf die doppelmolekulare Menge Chloral einwirken läßt und aus dem Reaktionsprodukt das auskristallisierte Chloralhydrat mechanisch entfernt.

No. 164424. (A. 10990.) KL. 12 p.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalizylat.

Vom 25 Mai 1904.

Ausgelegt den 13. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Es wurde gefunden, daß das schwer lösliche Bariumsalz des Theobromins, welches z. B. erhalten wird durch Versetzen einer Lösung von Theobrominnatrium mit der eines löslichen Bariumsalzes, z. B. Chlorbarium, in ein leicht lösliches Doppelsalz übergeht bei Behandlung mit 2 Molekul Natriumsalizylat auf 1 Molekul Theobromin. Zur Gewinnung dieses neuen Doppelsalzes kann man entweder das Theobrominbarium isolieren und dieses durch Behandlung mit Natriumsalizylatlösung in berechneter Menge auflösen oder man kann die

Bildung des Doppelsalzes in einer Operation vornehmen, indem man eine Lösung des Theobrominnatriums mit 2 Molekul Natriumsalizylat versetzt und dann ein lösliches Bariumsalz, z. B. Chlorbarium, in berechneter Menge hinzufügt. In beiden Fällen gewinnt man aus der erhaltenen Lösung das Doppelsalz in trockener Form durch Eindampfen, und zwar am besten im Vakuum. Im zweiten Falle erhält man hierbei das Doppelsalz in Mischung mit dem aus der Umsetzung des Theobrominnatriums und Bariumsalzes nebenher entstandenen an-

organischen Salz. Dies letztere ist jedoch bei geeigneter Wahl des Bariumsalzes, z. B. Chlorbarium, wobei Kochsalz gebildet wird, für die Verwendung des Produktes ohne Einfluß und kann in diesem verbleiben.

Nach den Ergebnissen der an Kaninchen angestellten Tierversuche wie nach den klinischen Beobachtungen am Krankenbett vereinigt das neue Präparat die diuretische Wirkung des Theobromins mit der blutdruckerhöhenden Wirkung des Chlorbariums und erreicht dadurch einerseits eine erhebliche Steigerung der Diurese, andererseits eignet es sich zur Anwendung in allen den Fällen, in welchen, wie bei Nierenleiden, die Anwendung von Chlorbarium bei Abwesenheit eines Diuretikums seiner gefäßverengernden Wirkung wegen nicht angebracht erscheint.

Von der in Mercks Index, 2. Aufl. (1902), S. 241, beschriebenen Verbindung aus Theobrominlithium und Lithiumsalizylat unterscheidet sich die nach dem vorliegenden Verfahren darstellbare Bariumverbindung zunächst durch die ganz verschiedene pharmakologische Wirkungsweise beider Präparate. Während die Lithiumverbindung lediglich eine Kombination zweier diuretisch wirkenden Arzneistoffe (Lithium, Theobromin) ist, ergänzt das nach vorliegendem Verfahren hergestellte Bariumdoppelsalz die diuretische Wirkung des Theobromins durch die blutdruckerhöhende, die Herztätigkeit anregende Wirkung des Bariums. Außerdem sind aber auch die Verfahren zur Gewinnung der beiden Doppelsalze wesentlich verschiedene; denn bei der Lithiumverbindung handelt es sich um Addition des leicht löslichen Lithiumsalizylats zu dem gleichfalls löslichen Theobrominlithium, während bei dem vorliegenden Verfahren das unlösliche Theobrominbarium erst durch die Behandlung mit bestimmten Mengen Natriumsalizylat wasserlöslich gemacht wird.

Beispiel 1.

4,95 Gewichtsteile trockenes Theobrominbarium bzw. die entsprechende Menge der noch feuchten, gut ausgewaschenen Theobrominbariumfällung werden mit einer Lösung von 6,4 Gewichtsteilen Natriumsalizylat oder einem geringen Überschuß in 50 Volumteilen Wasser bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung klar filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Beispiel 2.

9 Gewichtsteile Theobromin werden gelöst in 25 Volumteilen Doppelnormalnatronlauge und 100 Volumteilen Wasser. Andererseits werden 16 Gewichtsteile Natriumsalizylat und 6 Gewichtsteile Bariumchlorid in 125 Volumteilen Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt, zur vollständigen Klärung einige Zeit stehen gelassen, klar filtriert und das Filtrat bei 50° C im Vakuum eingetrocknet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalizylat, darin bestehend, daß man entweder Natriumsalizylat auf Theobrominbarium oder Natriumsalizylat auf Theobrominbarium in Gegenwart eines löslichen Bariumsalzes, in beiden Fällen im Verhältnis von 2 Molekul Natriumsalizylat auf 1 Molekul Theobromin, einwirken läßt.

Für die Verwendung des Theobromins als Diuretikum ist die in Folge seiner Schwerlöslichkeit geringe Resorbierbarkeit hinderlich. Es wurden deshalb schon vor einigen Jahren leicht lösliche Doppelsalze eingeführt, wie Theobrominnatrium + Natriumacetat (Agurin), Theobrominlithium + Lithiumsalizylat (Uropherin) und namentlich Theobrominnatrium + Natriumsalizylat (Diuretin). Das in vorstehendem Patent beschriebene Doppelsalz kommt als Barutin in den Handel.

No. 167140. (A. 11835.) Kl. 12 p.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalizylat.

Zusatz zum Patente 164424 vom 25. Mai 1904.

Vom 7. März 1905.

Ausgelegt den 11. September 1905. — Erteilt den 27. November 1905.

Bei weiterer Bearbeitung des dem Patent 164424 zugrunde liegenden Erfindungsgedankens wurde festgestellt, daß man zur Herstellung des löslichen Doppelsalzes von Theobrominbarium mit Natriumsalizylat auch so verfahren kann, daß man die Bildung des Theobromin-

bariums und eines Teiles des zur Entstehung der löslichen Verbindung erforderlichen Natriumsalizylates in der Weise in einer Operation vereinigt, daß man Theobrominnatrium in wäßriger Lösung mit der äquivalenten Menge salizylsaurem Barium zusammenbringt. Es bildet

sich dabei Theobrominbarium und 2 Moleküle salizylsaures Natrium. Da nun, wie in dem Hauptpatent gezeigt ist, zur Gewinnung des löslichen Doppelsalzes auf 1 Molekül Theobromin 2 Moleküle Natriumsalizylat erforderlich sind (also auf 1 Molekül Theobrominbarium $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2]_2\text{Ba}$, 4 Moleküle Natriumsalizylat), so hat man nur nötig, zu dem oben angegebenen Ansatz aus Theobrominnatrium (2 Moleküle) und Bariumsalizylat (1 Molekül) noch 2 Moleküle salizylsaures Natrium hinzuzufügen, um sogleich die wäßrige Lösung des gewünschten Doppelsalzes zu erhalten, die durch Eindampfen im Vakuum leicht in trockene Pulverform übergeführt werden kann.

Man verfährt am zweckmäßigsten so, daß man die Lösung von Theobrominnatrium mit der nach obigem erforderlichen Menge Natriumsalizylat versetzt, sodann die Lösung der berechneten Menge Bariumsalizylat einträgt und die Flüssigkeit im Vakuum eindampft.

Vor dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren, bestehend in der Einwirkung eines anorganischen Bariumsalzes, z. B. Chlorbarium,

auf Theobrominnatrium in Gegenwart von Natriumsalizylat, hat das oben beschriebene Verfahren den Vorzug, daß das durch unmittelbares Eindampfen erhaltene Doppelsalz nicht durch anorganische Natriumsalze verunreinigt ist, welche bei dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren durch die Wechselwirkung der anorganischen Säure des Bariumsalzes mit dem Natrium des Theobrominnatriums entstehen.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 164424 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalizylat, darin bestehend, daß man Theobrominnatrium (2 Moleküle) mit Bariumsalizylat (1 Molekül) in Gegenwart von Natriumsalizylat (2 Moleküle) umsetzt.

Fr. P. 360904 vom 17. März 1904.

No. 168293. (A. 11838.) Kl. 12p.

AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1·3-Dimethylxanthin bezw. 1·3·7-Trimethylxanthin und Bariumsalizylat.

Vom 8. März 1905.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905. — Erteilt den 12. Januar 1906.

Im Patent 164424 wurde gezeigt, daß man durch Einwirkung von Natriumsalizylat auf Theobrominbarium ein lösliches Doppelsalz erhält, welches durch Vereinigung der diuretischen und blutdruckerhöhenden Wirkung des Theobromins und des Bariums therapeutisch wertvoll ist.

Es mußte von Interesse erscheinen, in ähnlicher Weise aus den mit dem Theobromin nahe verwandten und gleichfalls stark diuretisch wirkenden Xanthinderivaten, dem 1·3-Dimethylxanthin (Theophyllin) und dem 1·3·7-Trimethylxanthin (Coffein), lösliche Doppelsalze mit organisch gebundenem Barium herzustellen. Dies gelingt in der Tat, und zwar in noch einfacherer Weise als beim Theobromin, indem gefunden wurde, daß 1·3-Dimethyl- und 1·3·7-Trimethylxanthin mit 1 Molekül salizylsaurem Barium unmittelbar lösliche Doppelsalze geben, wenn man auf 2 Moleküle dieser Xanthinbasen 1 Molekül salizylsaures Barium einwirken läßt. Es ist zur Herstellung dieser Salze nur nötig, eins der genannten Xanthinderivate in die wäßrige Lösung der berechneten Menge salizylsauren Bariums einzutragen und nach erfolgter

Lösung, welche schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen leicht eintritt, die erhaltene Lösung des Doppelsalzes zur Trockne zu bringen, was am besten durch Eindampfen im Vakuum geschieht.

Die so erhaltenen Doppelsalze haben vor der aus Theobrominbarium und Natriumsalizylat erhaltenen Verbindung den Vorzug, nicht kohlen säureempfindlich zu sein, da das Barium hier an Salizylsäure gebunden bleibt. Die leichte Bildung der oben beschriebenen Salze ist überraschend, da das Theobromin (3·7-Dimethylxanthin) sich in der Lösung von salizylsaurem Barium nicht auflöst.

Die neuen Doppelsalze sollen in der Medizin, insbesondere als kräftigwirkende Diuretica Verwendung finden.

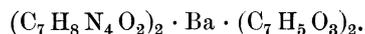
Beispiel 1.

10,7 Gewichtsteile krist. Bariumsalizylat



werden in 100 Gewichtsteilen warmem destillierten Wasser gelöst und in die Lösung

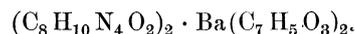
9,9 Gewichtsteile 1·3-Dimethylxanthin (Theophyllin) eingetragen. Nach erfolgter Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Doppelsalz bildet ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver von der Zusammensetzung



Beispiel 2.

4,925 Gewichtsteile Bariumkarbonat werden mit 100 Gewichtsteilen Wasser unter Zusatz von 6,9 Gewichtsteilen Salizylsäure bis zur vollendeten Bildung von salizylsaurem Barium digeriert und in die Lösung 10,6 Gewichtsteile Coffein (1·3·7-Trimethylxanthin) eingetragen. Nach erfolgter Lösung des Coffeins wird filtriert

und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Das so erhaltene Produkt ist ein farbloses, in Wasser lösliches Pulver von der Zusammensetzung



Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1·3-Dimethylxanthin bzw. 1·3·7-Trimethylxanthin und Bariumsalizylat, darin bestehend, daß man 2 Molekul 1·3-Dimethylxanthin bzw. 2 Molekule 1·3·7-Trimethylxanthin auf 1 Molekul Bariumsalizylat einwirken läßt.

Fr. P. 360909 vom 18. März 1905.

No. 170302. (R. 20220.) KL. 12 p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoesäure oder Salizylsäure.

Vom 29. September 1904.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 12. März 1906.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß der Ersatz der Methylgruppe im 1-3-7-Trimethylxanthin (Coffein) in der 1-Stellung durch Äthyl eine Verbindung ergibt, die sich auf das vorteilhafteste von dem Coffein und allen bisher verwerteten Dimethylxanthinen in ihrem therapeutischen Wert unterscheidet. Während die diuretische Wirkung des Coffeins bekanntlich begrenzt ist durch den Gefäßkrampf der Arterien, findet man beim 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin auffälligerweise bei Herzkranken eine auch nach Aussetzen des Mittels lang andauernde harntreibende Wirkung. Gegenüber dem nächststehenden Dimethylxanthin, dem Theobromin, hat das 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin alle die Vorzüge, welche das Trimethylxanthin (Coffein) besitzt und welche man beim Theobromin vermißt, nämlich die wertvolle Steigerung der Herzkraft. Gegenüber den anderen Dimethylxanthinen, z. B. Theophyllin und Paraxanthin, zeichnet es sich durch geringere Giftigkeit aus. So wurde die Entdeckung gemacht, daß bei künstlich erzeugter Bauchwassersucht das 1-Äthyl-3·7-Dimethylxanthin ein Heilmittel ist, während Coffein fast, Diuretin (Theobrominnatriumsalizylat) ganz versagt.

Für die praktische Verwendung hat das 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin als soches jedoch den Nachteil der relativ geringen Löslichkeit

in kaltem Wasser und auch des bitteren Geschmacks. Es wurden aber in seinen Verbindungen mit den Alkalisalzen der Benzoesäure und Salizylsäure leicht lösliche Doppelsalze gefunden, unter ihnen auch solche wie die Natriumsalizylatverbindung, die den Nachteil des unangenehmen Geschmacks nicht zeigen. Es wurde ferner die Beobachtung gemacht, daß mit der größeren Löslichkeit diese Verbindungen ungiftiger werden, eine erhöhte Wirkung zeigen und infolge Mangels an Nebenwirkungen wertvolle Medikamente darstellen. Auch zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten gegenüber den Theobromindoppelsalzen den Vorzug der Beständigkeit gegen Kohlensäure und der nur geringen alkalischen Reaktion.

Doppelsalze des 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthins (Äthyltheobromin) sind bereits in der Inaugural-Dissertation von vander Slooten, Beiträge zur Kenntnis der Homologen des Coffeins, Marburg 1895, Seite 10 bis 15 beschrieben, doch sind von diesen das Goldchlorid und das Quecksilberchloridsalz in kaltem Wasser schwer löslich, die Salze mit Platinchlorid, Quecksilbercyanid und Silbernitrat zwar ziemlich leicht löslich, aber für eine therapeutische Verwendung nicht geeignet.

Die Herstellung der Doppelsalze des 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthins mit den Alkalisalzen der Benzoesäure und Salizylsäure ge-

schießt in der Weise, daß molekulare Mengen der Komponenten in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und durch Eindampfen zur Trockne gebracht oder aus ihrer wäßrigen Lösung durch Alkohol oder Aceton gefällt werden.

Beispiel 1.

1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin-natriumbenzoat.

162 g benzoesaures Natrium und 208 g 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin werden mit etwa 500 g Wasser auf dem Dampfbade digeriert, wobei sich bald eine klare Lösung bildet, die beim Erkalten feine Nadelchen ausscheidet. Die Lösung wird unter öfterem Rühren auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht. Das erhaltene Doppelsalz wird zerrieben und durch ein Sieb geschlagen. Es stellt ein weißes, wasserfreies Pulver dar, das bei etwa 170° zu erweichen beginnt, aber bis 250° noch nicht geschmolzen ist. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack.

1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin-natriumsalizylat,

in gleicher Weise aus 160 g salizylsaurem Natrium und 208 g 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin bereitet, bildet ebenfalls ein weißes, wasserfreies Pulver, das bei etwa 160° zu erweichen beginnt und um 210° unter starkem Aufschäumen schmilzt. Der Geschmack ist schwach süßlich.

Beispiel 2.

1-Äthyl-3·7-Dimethylxanthin-lithiumsali- zylat.

144 g salizylsaures Lithium und 208 g 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin werden durch Digerieren mit 500 g Wasser auf dem Dampfbad zur Lösung gebracht; die Lösung, welche beim Erkalten rasch zu einem dicken Brei ge-

steht, wird noch mäßig warm mit 1 bis 1½ l Aceton verrührt und das ausgeschiedene Doppelsalz nach einiger Zeit abgesaugt. Der in Lösung bleibende Teil der Doppelverbindung kann durch Eindampfen des Filtrats gewonnen werden. An Stelle des Acetons kann auch Alkohol verwendet oder die wäßrige Lösung, wie in Beispiel 1 angegeben, unmittelbar zur Trockne eingedampft werden. Weißes, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach süßlichem Geschmack erweicht von 105° an und schmilzt gegen 115° unter Aufschäumen.

1-Äthyl-3·7-Dimethylxanthin-lithiumbenzoat,

aus 146 g benzoesaurem Lithium und 208 g 1-Äthyl-3·7-Dimethylxanthin nach Beispiel 1 gewonnen und nach dem Eindampfen auf ein geringes Volumen durch Alkohol oder Aceton nach Beispiel 2 gefällt, bildet ein weißes, kristallwasserhaltiges Pulver von schwach bitterem Geschmack, das bald über 160° erweicht, aber bei 260° noch nicht geschmolzen ist.

Die beschriebenen Doppelsalze lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser, die Benzoate leichter als die Salizylate, die Lösungen reagieren nur schwach alkalisch und bleiben beim Einleiten von Kohlensäure klar, Mineralsäuren scheiden Benzoensäure bzw. Salizylsäure in ätherlöslichen Nadelchen ab. Mit Eisenchlorid geben die Lösungen der Salizylate eine violette Färbung, die Lösungen der Benzoate fleischfarbene Niederschläge.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung leichtlöslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthin und den Alkalisalzen der Benzoensäure oder Salizylsäure, darin bestehend, daß man die wäßrige Lösung molekularer Mengen des 1-Äthyl-3·7-dimethylxanthins und der betreffenden Salze durch Eindampfen zur Trockne bringt oder die Doppelsalze durch Alkohol oder Aceton aus der wäßrigen Lösung ausfällt.

No. 172932. (H. 35438.) Kl. 12p. F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat.

Vom 31. Mai 1905.

Ausgelegt den 1. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Theobromin wirkt bekanntlich im Vergleich mit den übrigen Xanthinbasen in hervorragendem Maße diuretisch; seiner Verwendung steht

aber im Wege, daß es unangenehme Nebenwirkungen hat und, namentlich in größeren Dosen, selbst leichte Vergiftungserscheinungen

zeigt. Dann ist auch besonders seine Schwerlöslichkeit im Wasser für seine Verwendung als Diuretikum hinderlich. Wenn die Schwerlöslichkeit durch Herstellung von gemischten Salzen (Doppelsalzen) auch aufgehoben werden kann, so wird hierdurch andererseits die diuretische Wirkung infolge der Vergrößerung des Molekuls wieder verringert, wie sich dies z. B. beim Theobrominnatriumsalizylat zeigt. Nun liegt aber in der Ameisensäure (vergl. Compendium der Arzneiverordnung von Liebreich und Langaard, Berlin 1896, S. 23) und dementsprechend auch im Natriumformiat bereits ein ungiftiges Diuretikum vor, was zu Versuchen zur Darstellung des Doppelsalzes Theobrominnatrium-Natriumformiat Veranlassung gab.

Beispiel:

Für die Darstellung der reinen Verbindung geht man von reinen Theobrominnatrium und reinem ameisen-saurem Natrium aus. Zur Gewinnung des ersteren wird Theobromin in einem geringeren Überschuß der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung mit dem 6- bis 8fachen Volumen Alkohol versetzt; das ausgeschiedene Theobrominnatrium wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Zur Darstellung von wasserfreiem Natriumformiat neutralisiert man am besten starke Natronlauge mit Ameisensäure bis zur schwach sauren Reaktion, dampft die filtrierte Lösung vollständig ein und trocknet den Rückstand bei 120° C.

Zur Darstellung des Theobrominnatrium-Natriumformiat werden 70,1 Teile Theobrominnatrium (entsprechend 62,5 Teilen Theobromin) in 200 Teilen Wasser gelöst, worauf man eine Lösung von 23,5 Teilen wasserfreiem Natriumformiat in 50 Teilen Wasser zugeibt und das Gemisch nach dem Filtrieren auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Doppelsalz entspricht der Formel



und enthält 63,5 pCt Theobromin, 23,5 pCt wasserfreies Natriumformiat und 6,4 pCt Wasser. Es ist ein weißes, salzig bitter schmeckendes Pulver, das sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser löst und dem Theobromin gegenüber sich dadurch auszeichnet, daß es nicht giftig ist. Aus seiner wäßrigen Lösung wird durch Essigsäure Theobromin ausgefällt; im Filtrate

ist die Ameisensäure durch Reduktion von Silbernitrat nachweisbar.

Das Theobrominnatrium-Natriumformiat soll als Diuretikum Anwendung finden.

Bekannt sind bereits das Theobromin-Natriosalizylicum (eine Verbindung von Theobrominnatrium mit Natriumsalizylat, die unter dem Namen „Diuretin“ in den Handel gelangt; vergl. Hager's Handb. der pharm. Praxis, Neue Bearb., 4. Abdr., Bd. II, S. 1043) und das Theobromin-Natriumsalizylat (eine Verbindung von Theobromin mit Natriumsalizylat). Mit Herstellung dieser Verbindung ist zwar der Effekt erreicht worden, das Theobromin leichter löslich in Wasser zu machen, doch haben diese Salze infolge ihres Gehaltes an Salizylsäure den Nachteil einer Reizwirkung auf die Nieren, wie eine solche schon mehrfach bei Salizylsäurebehandlung beobachtet worden ist (vergl. Lütthje, Dtsch. Archiv für klinische Medizin, Bd. 74, Jahrg. 1902, und Brugsch, Therapie der Gegenwart 1904, Heft 2). Von dieser läßlichen Nebenwirkung ist das Theobrominnatrium-Natriumformiat völlig frei. Dem Agurine einer Doppelverbindung aus Theobrominnatrium und Natriumacetat gegenüber (vergl. Merck's Jahresber. 1901, S. 51), das zwar infolge seines höheren Theobromingehaltes stärker diuretisch wirkt als das Diuretin und das Theobromin-Natriumsalizylat, besitzt die neue Verbindung durch die Einführung einer zweiten, ebenfalls diuretisch wirkenden Komponente in das Theobrominmolekul den Vorteil einer sehr wesentlich größeren diuretischen Wirkung. Das Theobrominnatrium-Natriumformiat übertrifft eben alle bisher für therapeutische Zwecke benutzten Theobromindoppelsalze in der Stärke der diuretischen Wirkung und steht keinem derselben hinsichtlich Wasserlöslichkeit und dem Fehlen von schädlichen Nebenwirkungen nach.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von Theobrominnatrium und wasserfreiem Natriumformiat in wäßriger Lösung aufeinander einwirken läßt.

A. P. 799764 vom 23. Juni 1905, Tritschler (Hoffmann-La Roche & Co.). E. P. 26821 vom 22. Dezember 1905 (Konvention vom 30. Mai 1905). Das Doppelsalz kommt als Theophorin in den Handel.

No. 194533. (H. 40228.) KL. 12 p. F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. IN BASEL.

Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Coffein und metaphosphorsauren Alkalien.

Vom 17. März 1907.

Ausgelegt den 14. Oktober 1907. — Erteilt den 6. Januar 1908.

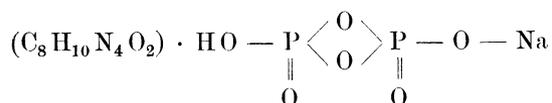
Die belebende Wirkung des Coffeins ist allgemein anerkannt; da Coffein aber nur sehr unbeständige Salze liefert und die freie Base schwer in kaltem Wasser löslich ist, hat man leicht lösliche Doppelsalze, wie z. B. das Coffein-Natriumbromid, das Coffein-Natriumbenzoat, Coffein-Natriumsalicylat, Coffein-Natriumcitrat usw., dargestellt. Diese Doppelsalze besitzen allerdings dem Coffein gegenüber größere Wasserlöslichkeit, aber in einigen von ihnen ist die Wirkung des Coffeins teilweise herabgesetzt, andere lösen nicht gewünschte Nebenwirkungen aus.

Ungiftige Phosphorverbindungen und Phosphate bilden einen Bestandteil unserer Nahrung und solche, welche resorbiert und assimiliert werden, benötigt unser Organismus. Die Bedeutung des Phosphors in der Chemie des lebenden Organismus und seine Wichtigkeit für ungestörte Funktion der Nervenzellen ist bekannt. Bezüglich der Resorbierbarkeit ist nach angestellten Versuchen die Metaphosphorsäure der gewöhnlichen Phosphorsäure, mit welcher sie die Ungiftigkeit gemein hat, weitaus überlegen.

Es wurde nun gefunden, daß Coffein mit metaphosphorsaurem Natrium und anderen Alkalisalzen (Kalium- und Lithiummetaphosphat) leicht wasserlösliche, schwach sauer reagierende Doppelsalze bildet.

Bekannt war bereits, daß die Alkalidimetaphosphate $K_2P_2O_6$ und $Na_2P_2O_6$ gut löslich sind und daß Dimetaphosphate mit zwei verschiedenen Metallen existieren (Lehrbuch der anorganischen Chemie von Roscoe und Classen, I. Band 1895, S. 567). Es wurde nun gefunden, daß sich auch Dimetaphosphate aus Coffein und einem Alkalimetall darstellen lassen.

Wird Coffein mit der molekularen Menge von saurem metaphosphorsaurem Natrium ($NaHP_2O_6$) bei gelinder Wärme eingedampft, so erhält man ein gegen Lackmus schwach sauer reagierendes Doppelsalz, welches leicht wasserlöslich ist. Diesem Salze kommt die Formel



zu.

Beispiel 1.

800 g Metaphosphorsäure werden in 10 l Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Natriumbikarbonat oder Natriummonokarbonat gesättigt, bis sie gegen Kongo kaum noch sauer reagiert und Eiweißlösung nicht mehr fällt. Hierauf wird 1,06 kg Coffein zugegeben und dieses unter leichtem Erwärmen gelöst. Die Lösung wird im Wasserbade eingedampft und im Vakuum völlig ausgetrocknet.

Beispiel 2.

1,06 kg Coffein werden mit einer Lösung von 800 g Metaphosphorsäure in etwa 10 l Wasser gemischt, sodann wird die berechnete Menge Natriumbikarbonat (420 g) zugefügt, das Lösen durch ganz gelindes Erwärmen unterstützt und die gegen Lackmus schwach saure Lösung eingedampft und getrocknet.

Um die Coffeindoppelsalze des Lithiums oder Kaliums zu erhalten, werden die molekularen Mengen Lithiumkarbonat (185 g) oder Kaliummonokarbonat (345 g) verwendet.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen Coffeindoppelsalze sind in Wasser gut löslich; die wäßrigen Lösungen reagieren schwach lackmussauer, fällen Eiweiß nicht und geben mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Schwerer löslich sind die Doppelsalze in verdünntem Alkohol. Gegenüber den organischen Lösungsmitteln verhalten sie sich wie die bisher in die Pharmacopöen aufgenommenen Doppelsalze des Coffeins mit Natriumsalicylat und Natriumbenzoat.

Gegenüber der Wirkung anderer Coffeindoppelsalze kommt für die Produkte des vorliegenden Verfahrens neben dem therapeutischen Wert der in ihnen enthaltenen Metaphosphorsäure besonders in Betracht, daß eine Reizwirkung auf den Magen, die Fällung von Eiweiß und damit zusammenhängende Verdauungsstörungen ausgeschlossen sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Doppelsalzen aus Coffein und metaphosphorsauren Alkalien, darin bestehend, daß man in Alkalimetaphosphatlösungen Coffein unter gelindem Erwärmen auflöst und die Lösung, zweckmäßig im Vakuum, eindampft.

No. 191106. (F. 22103.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen.

Vom 9. August 1906.

Ausgelegt den 20. Juni 1907. — Erteilt den 30. September 1907.

Die Xanthinbasen, wie Xanthin, Theophyllin, Theobromin, Methylxanthin usw., haben für ihre therapeutische Verwendung den Nachteil, daß sie giftige Nebenwirkungen aufweisen und in Wasser sehr schlecht löslich sind.

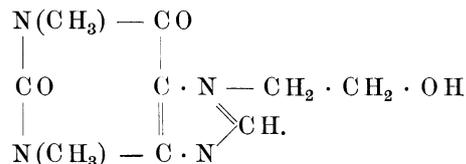
Es wurde nun gefunden, daß bisher unbekannt Oxyalkylverbindungen von solchen Basen, die wichtige diuretische Wirkung der Xanthine noch vollständig aufweisen, in Wasser leicht löslich sind und die schädlichen Nebenwirkungen der freien Basen nicht mehr besitzen.

Die Darstellung der neuen Körper geschieht in der Weise, daß man auf Xanthinbasen, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome besitzen, oder ihre Salze Halogenhydrine zweckmäßig in Gegenwart von Säure bindenden Mitteln einwirken läßt.

Beispiel 1.

180 Teile Theophyllin (1·3-Dimethylxanthin) werden mit 40 Teilen Ätznatron in Wasser gelöst und nach Zugabe von 80,5 Teilen Glykolchlorhydrin einige Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird eingedampft und mit Alkohol ausgekocht, aus dem das 1·3-Dimethyl-7-oxyäthylxanthin in Form schöner farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 156 bis 158° auskristallisiert. Es löst sich

leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Benzol und besitzt folgende Zusammensetzung:

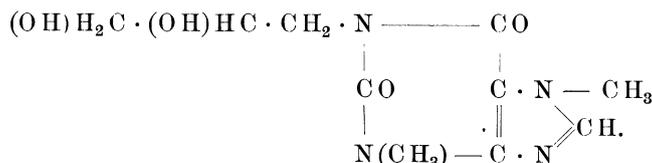


Das Produkt bildet weder mit Säuren noch Alkalien beständige Salze.

Beispiel 2.

180 Teile Theobromin (3·7-Dimethylxanthin) werden mit 40 Teilen Ätznatron in Wasser gelöst und mit 120 Teilen Monochlorhydrin einige Stunden auf 100 bis 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird darauf nach Beispiel 1 weiter verarbeitet. Man erhält so das Dioxypropyltheobromin in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 153 bis 155°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Äther und Benzol.

Der Körper besitzt folgende Konstitution:

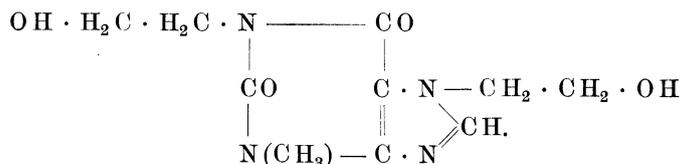


Er bildet weder mit Säuren noch Alkalien beständige Salze.

Beispiel 3.

166 Teile 3-Methylxanthin werden mit 80 Teilen Ätznatron in Wasser gelöst und nach Zugabe von 161 Teilen Glykolchlorhydrin einige Stunden erhitzt und sodann, wie in Beispiel 1 angegeben ist, weiter verarbeitet. Das so er-

haltliche 1·7-Dioxyäthyl-3-methylxanthin bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol, Äther und Benzol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 170°. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie die obigen Produkte. Es hat folgende Zusammensetzung:



Das aus Theobromin und Glykolchlorhydrin erhaltliche Oxyäthyltheobromin bildet farblose Nadeln, die bei 189 bis 191° schmelzen.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer der genannten Xanthinbasen bzw. deren Salzen oder anderer Halogenhydrine, wie z. B. Glykolbromhydrin, Monojodhydrin usw.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen, darin bestehend, daß man Halogenhydrine, gegebenenfalls unter Zusatz von säurebindenden Mitteln, auf solche Xanthinbasen oder deren Salze einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten.

Fr. P. 377382 vom 7. Mai 1907.

No. 193799. (F. 23201.) KL. 12 p. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen.

Zusatz zum Patente 191106 vom 9. August 1906.

Vom 17. März 1907.

Ausgelegt den 23. September 1907. — Erteilt den 16. Dezember 1907.

Durch das Hauptpatent ist ein Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen geschützt, das darin besteht, daß man Halogenhydrine auf solche Xanthinbasen einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß man zu denselben therapeutisch wertvollen Produkten auch dadurch gelangen kann, daß man die erwähnten Xanthinbasen mit Alkylenoxyden oder Glykolen, gegebenenfalls unter Zusatz wasserbindender Mittel, erhitzt.

Beispiel:

198 Teile Theophyllin werden mit 44 Teilen Äthylenoxyd in geschlossenem Gefäß auf etwa 130° erhitzt. Die feste Reaktionsmasse wird darauf durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, wobei man das im Hauptpatent (Beispiel 1) beschriebene 1·3-Dimethyl-7-ox-

äthylxanthin vom Schmelzpunkt 158 bis 160° erhält.

Statt Theophyllin kann man auch andere der erwähnten Xanthinbasen, wie Theobromin, 3-Methylxanthin usw. oder andere Alkylenoxyde oder Glykole, wie Propylenoxyd, Trimethylenoxyd, Äthylenglykol usw. verwenden. Als Kondensationsmittel können z. B. Chlorzink oder Salzsäure angewendet werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 191106 geschützten Verfahrens zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen, darin bestehend, daß man an Stelle der Halogenhydrine hier Alkylenoxyde oder Glykole, gegebenenfalls unter Zusatz wasserbindender Mittel, auf solche Xanthinbasen einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten.

No. 161493. (M. 25050.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von 4, 5-Diamino-2, 6-dioxy-pyrimidinen.

Vom 3. März 1904.

Ausgelegt den 13. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Zu den für die Chemie der Purinreihe äußerst wichtigen 4, 5-Diamino-2, 6-dioxy-pyrimidinen konnte man bis jetzt auf synthetischem Wege nur durch Reduktion der 4-Amino-5-isonitroso-2, 6-dioxy-pyrimidine mittelst Schwefelammoniumlösung in der Siede-

Friedländer. VIII.

hitze gelangen. (Traube, Ber. 33, S. 1371 und S. 3033.) Wenngleich dieses Verfahren leidliche Ausbeuten gibt, so bietet es doch mancherlei Schwierigkeiten sowie Nachteile gegenüber einer Reduktion durch Metalle in saurer Lösung und in der Kälte. Zu diesen

gehört außer der Lästigkeit des Arbeitens mit großen Quantitäten Schwefelammon und der Giftigkeit des frei werdenden Schwefelwasserstoffes die Schwierigkeit des Isolierens und der Reingewinnung der gebildeten Diaminokörper aus den Schwefelammonlaugen. Sind die in Frage kommenden Diaminopyrimidine leicht löslich, wie z. B. das 1, 3-Dimethyl-4, 5-diamino-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin, so können sie nur in höchst unreiner Form durch Eindampfen der polysulfidhaltigen Laugen bis zur Trockne gewonnen werden; sind sie dagegen schwer löslich, wie das 3-Methyl-4, 5-diamino-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin, so mengen sie sich dem bei der Reduktion ausgeschiedenen Schwefel bei und müssen von diesem durch Extraktion mit Säuren getrennt werden.

Weit einfacher gestaltet sich die Reduktion in saurer Lösung durch naszierenden Wasserstoff bei Gegenwart von Metallen, wie z. B. Eisen oder Zink. Es entstehen hierbei stets wasserklare, das Salz des gebildeten Diamins in theoretischer Ausbeute enthaltende Lösungen. Die Isolierung der reinen Substanz ist nach der vorliegenden Methode viel einfacher und leichter als nach den bisher bekannten. Bei un- oder schwerlöslichen Salzen erhält man diese unmittelbar rein, da die Metallsalze in Lösung bleiben und erstere einfach abfiltriert werden können. Sind die Salze des Reduktionsproduktes dagegen leicht löslich, dann nimmt man als Reduktionsmittel nicht Eisen, sondern Zink. Man hat dann nur nötig, das Reduktionsgemisch mit Ammoniak zu behandeln, wobei die neue Base ausgefällt wird, während das Zinksalz in Lösung bleibt. Auf diese Weise wird wieder eine vollständige und sehr einfache Trennung des neuen Produktes von dem Metallsalz erzielt. Dieses Ergebnis war keineswegs vorauszusehen, da mit der Möglichkeit einer verseifenden Wirkung der Säuren gerechnet werden mußte, wodurch unter Abspaltung der Imino- oder Oxyiminogruppe aus den Isonitrosokörpern entweder Oxybarbitursäuren oder Isonitrosobarbitursäuren zurückgebildet werden könnten.

Beispiel 1.

5 Teile 3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin werden mit 50 bis 100 Teilen 20 prozentiger Schwefelsäure angerührt und sodann etwa 5 Teile Zinkstaub eingetragen. Man hält die Temperatur der Flüssigkeit am zweckmäßigsten durch Kühlung zwischen 20 bis 30°. Die rote Farbe des Isonitrosokörpers verschwindet allmählich, während sich die Flüssigkeit mit weißen Kriställchen des Diaminosulfates anfüllt. Nach beendeter Reduktion wird abgesaugt, das ungelöste 3-Methyl-4, 5-diamino-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin-

sulfat durch Lösen in heißem Wasser von dem zurückbleibenden Zinkstaub getrennt und aus den vereinigten Laugen die Base durch Ammoniak gefällt. Sie wird auf obige Weise in so gut wie theoretischer Ausbeute und in Gestalt hellgelblicher Kriställchen erhalten.

Beispiel 2.

5 Teile 4-Amino-5-isonitroso-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin werden mit 50 bis 100 Teilen 20 prozentiger Schwefelsäure übergossen und mit 5 bis 10 Teilen metallischen Eisens versetzt, indem für stete Bewegung und Kühlung der Flüssigkeit Sorge getragen wird. Die Reduktion geht hierbei glatt vonstatten, indem sich gleichzeitig das fast unlösliche 4, 5-Diamino-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidinsulfat abscheidet. Dieses wird durch Abschleppen oder andere geeignete Weise von den zurückbleibenden Eisenteilen getrennt.

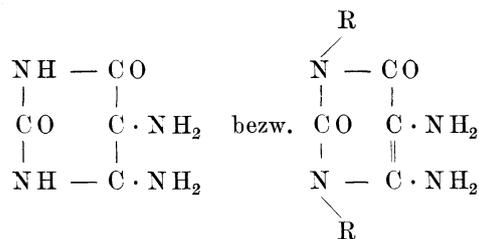
An Stelle von Eisen oder Zink als Reduktionsmittel können auch andere geeignete Metalle, an Stelle von Schwefelsäure andere Säuren Verwendung finden.

Beispiel 3.

5 Teile 1, 3-Dimethyl-4-amino-5-isonitroso-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidin werden nach der in Beispiel 1 angeführten Weise reduziert. Da die gebildete Base wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht gefällt werden kann, ist es zweckmäßig, das gelöste Zink als Karbonat oder auf andere geeignete Weise abzuschneiden. Die im Filtrat hiervon befindliche Base gewinnt man sodann gemischt mit den beigemengten Natrium- oder Ammonsalzen durch Einengen der Laugen im Vakuum. Letztere Beimengungen stören in keiner Weise bei dem darauffolgenden Formylierungsprozesse.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 4, 5-Diamino-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidinen von der Formel



aus den entsprechenden 4-Amino-5-isonitroso-2, 6-dioxy-2, 6-dioxypyrimidinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in saurer Lösung durch Metalle vornimmt.

No. 166267. (M. 27077.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von 4·5-Diamino-2·6-dioxyypyrimidinen.

Zusatz zum Patente 161493 vom 3. März 1904.

Vom 7. März 1905.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß die im Hauptpatent durch Metalle in saurer Lösung bewirkte Reduktion der 4-Amino-5-isonitroso-2·6-dioxyypyrimidine zu den entsprechenden Diaminoverbindungen auch durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff erfolgen kann. Diese Arbeitsweise bringt gegenüber derjenigen des Hauptpatentes den Vorteil mit sich, daß die erhaltenen Lösungen frei von Metallen sind, so daß die Basen daraus durch einfachen Zusatz von Ammoniak gleich im Zustande hoher Reinheit abgeschieden werden können. Stromdichte und Säuregehalt der Lösungen können bei der Elektrolyse innerhalb weiter Grenzen schwanken. Nach oben wird der Gehalt an Säure begrenzt durch die Zersetzlichkeit der zu reduzierenden Verbindungen, nach unten durch ihre mit dem Säuregehalt abnehmende Löslichkeit.

Nach dem, was bisher über elektrolytische Reduktionen von Pyrimidinderivaten durch die Literatur bekannt geworden ist (Ber. 33, 1900, S. 3378 bis 3387 und Ber. 34, 1901, S. 3286 bis 3291), war in keiner Weise zu erwarten, daß die Reduktion des 4-Amino-5-isonitroso-2·6-dioxyypyrimidins leicht und glatt ausführbar sein würde. Aus den erwähnten Veröffentlichungen ergibt sich zunächst ausnahmslos, daß kein einheitliches Reduktionsprodukt entsteht, sondern ein mehr oder minder kompliziertes Gemisch, indem eine oder mehrere CO-Gruppen reduziert werden, in einem Falle sogar der Ring aufgesprengt wird. Außerdem war die

Abspaltung der Aminogruppe als Ammoniak zu erwarten, wie das z. B. beim Uramil der Fall ist, um so mehr, als die elektrolytische Reduktion in stark saurer Lösung erfolgt.

Für den Erfolg des vorliegenden Verfahrens ist das Material der Elektroden von geringem Einfluß; als besonders geeignet haben sich Elektroden aus Blei erwiesen.

Beispiel:

Man löst 1 kg 3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2·6-dioxyypyrimidin in etwa 20 kg 60 prozentiger Schwefelsäure, bringt diese Lösung in den Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle und reduziert mit einem Strom von 3 A/qdm Kathodenfläche bei Verwendung einer Bleikathode. Nach Durchgang der genügenden Strommenge übersättigt man mit Ammoniak und erhält so das 3-Methyl-4·5-diamino-2·6-dioxyypyrimidin.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 161493 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 4·5-Diamino-2·6-dioxyypyrimidinen aus den entsprechenden 4-Amino-5-isonitroso-2·6-dioxyypyrimidinen, darin bestehend, daß man diese Verbindungen statt durch Metalle hier auf elektrolytischem Wege in saurer Lösung reduziert.

No. 165561. (M. 24431.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine).

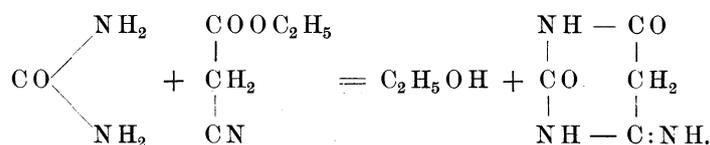
Vom 13. November 1903.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 9. Oktober 1905.

Bis jetzt stand zur Darstellung des 4-Amino-2, 6-dioxyypyrimidins nur der Weg über den von Mulder (Berl. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 12, 466) zuerst beschriebenen Cyanacetylharnstoff offen, der unter dem Einflusse konzentrierten Alkalis sich in obigen Körper umlagert (Patentschrift 117922).

Wie schon im Patent 165222, Kl. 12 p angeführt wurde, läßt sich die Kondensation

von dialkylierten Cyanessigestern mit Harnstoff und seinen Derivaten zu CC-dialkylierten 4-Amino-2, 6-dioxyypyrimidinen unter dem Einflusse von Alkaliamid glatt erzielen. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Reaktion außer mit dialkylierten Cyanessigestern auch mit diesem selbst glatt verläuft. Es entsteht hierbei das 4-Amino-2, 6-dioxyypyrimidin im Sinne der beistehenden Gleichung:



Das Verfahren bietet also vor den bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Ausgangsmaterial für die Synthese von Xanthinbasen den Vorzug, daß der darauffolgende weitere Weg über das Guanin (Traube, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 33, 1371) vermieden wird. Auch fällt die von Traube (Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 33, 3037) erwähnte Schwierigkeit der Darstellung und Umlagerung des Cyanacetylharnstoffes weg, da man in glatter und einfacher Reaktion von den beiden Komponenten zu dem wertvollen Pyrimidin gelangt.

Anstatt Harnstoff kann man auch seine Derivate, die durch Ersatz von Amidwasserstoff durch Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl usw. entstehen, anwenden. Natürlich ist dabei Voraussetzung, daß bei diesen Harnstoffen in jeder Amidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist, da ja nur auf deren Anwesenheit die Möglichkeit der Ringbildung beruht. Aus diesem Grunde sind auch von den dialkylierten Harnstoffen nur die symmetrischen zu dieser Reaktion befähigt.

Eine Kondensation von Cyanessigester mit Guanidin wurde schon früher von Traube beschrieben (Patentschrift 134984, Kl. 12). Trotzdem nun Guanidin der Konstitution nach eine gewisse Ähnlichkeit mit Harnstoff besitzt, hat genannter Forscher doch nicht den Versuch gemacht, die Reaktion auch auf den Harnstoff zu übertragen.

Beispiel 1.

20 Teile trockener Harnstoff werden mit der gleichen Menge Natriumamid innig gemischt und mit 20 Teilen Xylol übergossen. Unter guter Kühlung von außen läßt man sodann 20 Teile Cyanessigester hinzufießen. Nachdem die hauptsächlichste Reaktion vorüber, wird das Reaktionsprodukt mehrere Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die blasige, trockene Schmelze wird sodann unter sorgfältigem Vermeiden allzu

starken Erhitzens mit Wasser aufgenommen. Nachdem das Xylol in geeigneter Weise entfernt, fällt man das 4-Amino-2, 6-dioxy-pyrimidin aus der Lösung seines Natronsalzes durch Zusatz von Essigsäure oder auf andere geeignete Weise.

Beispiel 2.

Ein inniges Gemisch gleicher Teile trockenen symmetrischen Dimethylharnstoffes und Natriumamid wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Cyanessigester behandelt. Es entsteht hierbei in glatter Reaktion das Natronsalz des 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidins, welches sodann in bekannter Weise auf die freie Base verarbeitet wird.

Beispiel 3.

Molekulare Mengen von Cyanessigester und Methylharnstoff werden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Durch Auflösen der entstandenen Natronschmelze in Wasser und Fällen mit Essigsäure erhält man das schon von Traube beschriebene 3-Methyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidin in vorzüglicher Ausbeute.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine), darin bestehend, daß man ein Gemisch von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel



(R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) durch Einwirkung von Alkalamid kondensiert.

No. 165562. (M. 24434.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine).*Zusatz zum Patente 165561 vom 13. November 1903.*

Vom 15. November 1903.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 9. Oktober 1905.

Wie schon im Hauptpatent 165561 dargestellt wurde, stand bis vor kurzem zur Darstellung der wertvollen 4-Amino-2, 6-dioxy-pyrimidine nur der Weg über den Cyanacetyl-harnstoff offen. Zwar hat Traube (vergl. Patentschrift 134984, Kl. 12) die Kondensation von Cyanessigester mit Guanidin beschrieben, er hat aber nicht versucht, diese Reaktion von Guanidin auf den Harnstoff zu übertragen, wahrscheinlich, weil die Eigenschaften dieser beiden Körper so verschieden sind, daß er nicht vermuten konnte, es würde Harnstoff mit derselben Leichtigkeit und in gleich glatter Weise reagieren wie Guanidin. Diese nunmehr aufgefundene Reaktion bietet neben anderen Vorzügen denjenigen der Kürze, denn durch Verwendung von Harnstoff entstehen unmittelbar die wertvollen 4-Amino-2, 6-dioxy-pyrimidine an Stelle der aus Guanidin und Cyanessigester erhältlichen 2, 4-Diamino-6-oxypyrimidine. Erstere Körper aber führen im weiteren Verlaufe der hier zu bezweckenden Synthese in der Purinreihe direkt zu Xanthinen, während im anderen Falle (d. h. aus Guanidin und Cyanessigester) zuletzt Guanine erhalten werden, die erst durch Behandlung mit verseifenden Mitteln in Xanthine übergeführt werden können.

Es hat sich nun gezeigt, daß die im Hauptpatent erläuterte unmittelbare Kondensation anstatt mittelst Alkaliamid auch durch die freien Alkalimetalle oder deren Alkoholate sich erreichen läßt, und zwar in glattem Reaktionsverlauf und vorzüglicher Ausbeute. Die substituierten Harnstoffe müssen natürlich in jeder Amidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten, um zur Ringbildung befähigt zu sein. Von den dialkylierten Harnstoffen sind daher nur die symmetrischen imstande, eine solche Reaktion einzugehen.

Beispiel 1.

113 Teile Cyanessigester werden mit der zwanzigfachen Menge Alkohol, in der 46 Teile Natrium gelöst worden sind, versetzt. Nach Zugabe von 58 Teilen Harnstoff wird das Gemisch mehrere Stunden am Rückfußkühler gekocht. Die Reaktionsmasse wird sodann neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Base durch Essigsäure in Freiheit gesetzt (Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1900, S. 1381).

Beispiel 2.

113 Teile Cyanessigester werden unter guter Kühlung zu 200 Teilen Xylol, in welchen 46 Teile Natrium fein verteilt sind, gefügt und 70 Teile Methylharnstoff zugegeben. Das Natrium geht allmählich und zum größten Teile in Lösung. Darauf wird noch mehrere Stunden auf etwa 100 bis 120° erwärmt. Sodann wird die braungelbe Schmelze vorsichtig mit Wasser aufgenommen, das Xylol entfernt und das gebildete 3-Methyl-4-amino-2, 6-dioxy-pyrimidin (Ber. d. D. chem. Gesellsch. 33, 1900, S. 3047) mit Essigsäure gefällt.

Beispiel 3.

113 Teile Cyanessigester werden nach der in Beispiel 2 erläuterten Weise mit 88 Teilen symmetrischem Dimethylharnstoff und 46 Teilen Natrium in Reaktion gebracht. Es entsteht hierbei das Natriumsalz des 1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidins (Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1900, S. 3052), aus welchem die freie Base in-bekannter Weise isoliert werden kann.

Beispiel 4.

Molekulare Mengen von Cyanessigester und Äthylharnstoff werden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode durch Natriumäthylat kondensiert. Aus der durch Abdestillieren des Alkohols und Aufnehmen in Wasser entstehenden Lösung des Natriumsalzes fällt auf Zusatz von Essigsäure das Monoäthyl-2, 6-dioxy-4-aminopyrimidin. Dieser bis jetzt noch nicht beschriebene Körper ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem leichter löslich und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in Form feiner Nadelchen. Wie zu erwarten, besitzt er basische sowohl wie saure Eigenschaften und wird daher sowohl durch Säuren wie Alkalien gelöst. Er zeigt alle charakteristischen Reaktionen des 2, 6-Dioxy-4-aminopyrimidins und gibt z. B. mit salpetriger Säure eine prachtvoll violettrote Isonitrosoverbindung. Der Schmelzpunkt liegt etwas unscharf bei 278 bis 280° C (unkorr.).

Berechnet für $C_6H_9N_3O_2$:

N = 27,1 pCt.

Gefunden:

N = 27,3 pCt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 165561 geschützten Verfahrens zur Darstellung zyklischer Harnstoffe, darin bestehend, daß die Kondensation von Cyanessigester mit Harnstoffen der Formel



(R_1 und R_2 = Wasserstoff, Alkyl- oder Arylreste), anstatt durch Alkalamid durch die freien Alkalimetalle oder deren Alkoholate bewirkt wird.

Fr. P. 349353 vom 8. November 1904.

No. 170657. (M. 24837.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine).

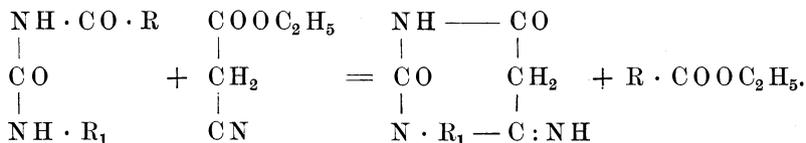
Zusatz zum Zusatz-Patente 165562 vom 13. November 1903.

Vom 29. Januar 1904.

Ausgelegt den 2. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Wie schon im Patent 165562 (Zusatz zum Patent 165561) dargetan wurde, lassen sich Harnstoff und dessen Alkylderivate unter dem Einfluß von Alkalimetallen oder deren Alkoholaten in vorzüglicher Ausbeute mit Cyanessigester zu 4-Amino-2·6-dioxyypyrimidinen kondensieren. An Stelle von Harnstoff oder

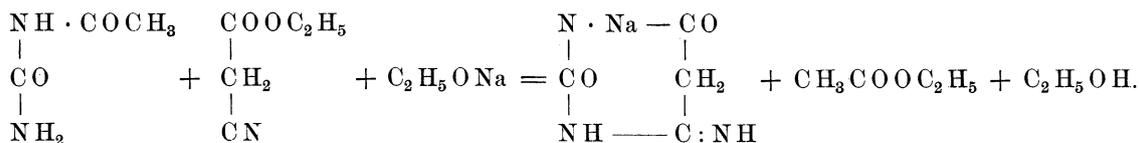
alkylierten Harnstoffen lassen sich auch deren Acylderivate verwenden. Die Reaktion verläuft sodann unter gleichzeitiger Abspaltung des Acylrestes im Sinne folgender Gleichung und führt zu den einfachen oder alkylsubstituierten 4-Amino-2·6-dioxyypyrimidinen:



(R_1 = Wasserstoff oder Alkyl.)

Daß man die Acylharnstoffe somit unmittelbar in nicht acylierte 4-Amino-2·6-dioxyypyrimidine überführen kann, bedeutet einen erheblichen technischen Fortschritt. Die freien Alkylharnstoffe werden nämlich vorzugsweise über die alkylierten Acylharnstoffe hergestellt. Wie hier gezeigt ist, kann man diese unmittelbar verwenden, ohne erst die freien Alkylharnstoffe darstellen zu müssen, deren Isolierung wegen ihrer Leichtlöslichkeit überhaupt lästig und zeitraubend ist.

Wie bereits oben gezeigt ist, geht die Abspaltung der Acylgruppe gleichzeitig mit der Kondensation vor sich, wobei immer ein starker Geruch nach dem betreffenden Säureester auftritt. Dies spricht dafür, daß gleichzeitig eine Reaktion nach der folgenden Gleichung vor sich geht, nach welcher nur die Hälfte des Kondensationsmittels verbraucht wird:



In der britischen Patentschrift 2054 vom Jahre 1903 ist gezeigt, daß sich Dialkylmalonester mit Acylharnstoffen zu Dioxyypyrimidinderivaten kondensieren lassen. Cyanessigester sind jedoch von Dialkylmalonestern in ihrem chemischen Verhalten, z. B. in bezug auf Salzbildung, so wesentlich verschieden,

daß es von vornherein ausgeschlossen war, aus dem Verhalten der einen Verbindung auf das der anderen zu schließen.

Sehr ähnlich wie bei dem Verfahren der britischen Patentschrift 2054 liegt die Sache bei dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 744732, welche ausdrücklich nur die

dialkylierten Cyanessigester behandelt, während das vorliegende Verfahren nur die nicht alkylierten Cyanessigester verwendet, welche noch zwei vertretbare Wasserstoffatome in der Methylengruppe enthalten und sich daher ganz anders bei Reaktionen verhalten können als die dialkylierten Ester, so daß in keiner Weise der Kondensationsverlauf vorauszusehen war.

Beispiel 1.

74 Teile Acetylharnstoff werden mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 46 Teile Natrium und 113 Teile Cyanessigester, 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Sodann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch sorgfältigen Zusatz von Mineralsäuren wird aus der Lösung 4-Amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* gefällt. In dem Filtrat hiervon läßt sich der abgespaltene Acetylrest als essigsäures Natrium nachweisen.

Beispiel 2.

116 Teile Acetylmethylharnstoff werden in der oben beschriebenen Weise mit 113 Teilen Cyanessigester und 46 Teilen Natrium in absolut alkoholischer Lösung in Reaktion gebracht. Nach mehrstündigem Erhitzen auf etwa 70 bis 80° erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei, bestehend in der Hauptsache aus dem Natronsalz des 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidins*. Dieses wird in üblicher Weise auf die freie Base verarbeitet.

Beispiel 3.

19 Teile symmetrischer Benzoyläthylharnstoff werden mit 20 Teilen Xylol und 4,6 Teilen

fein verteiltem metallischem Natrium, sowie 11,3 Teilen Cyanessigester versetzt. Das Natrium geht allmählich in Lösung, und die Reaktion wird gegen das Ende durch Erwärmen unterstützt. Nachdem alles Natrium verschwunden ist, wird sorgfältig in Wasser oder verdünntem Alkohol aufgenommen, das Xylol entfernt und das gebildete Äthyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* durch Essigsäure gefällt. Dieses ist bereits in dem Patent 165562 eingehend beschrieben.

Beispiel 4.

Man kocht eine absolut alkoholische Lösung von 23 Teilen Natrium mit 74 Teilen Acetylharnstoff und 113 Teilen Cyanessigester während 5 Stunden am Rückflußkühler. Nach beendigter Reaktion destilliert man den Alkohol ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Die so entstandene Lösung des Natronsalzes wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und so das 4-Amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* gefällt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 165562 (Zusatz zum Patent 165561) geschützten Verfahrens zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (*Pyrimidine*), darin bestehend, daß der Harnstoff oder seine Homologen hier durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt wird, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt.

A. P. 811826, 811827, 811828, 811829 vom 3. November 1904, M. Konrad (E. Merck). Fr. P. 349353 vom 8. November 1904.

No. 170555. (M. 24836.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (*Pyrimidine*).

Zusatz zum Patente 165561 vom 13. November 1903. *)

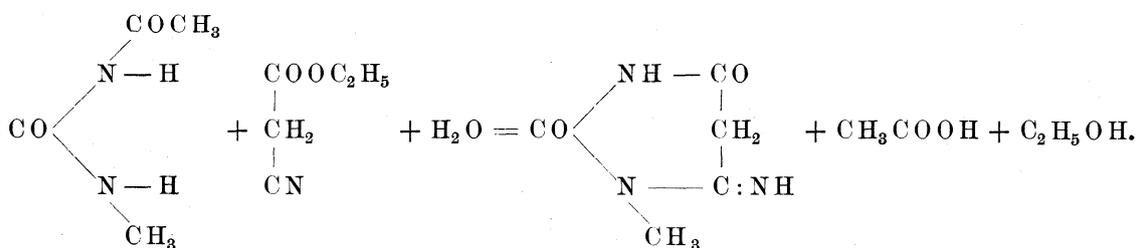
Vom 29. Januar 1904.

Ausgelegt den 27. Dezember 1905. — — Erteilt den 19. März 1906.

Es hat sich in Weiterverfolg des Verfahrens des Patentes 165561 gezeigt, daß nicht nur Harnstoff und seine homologen Alkylderivate befähigt sind, sich unter dem Einflusse von Natriumamid mit Cyanessigester zu 4-Amino-2·6-dioxy-*pyrimidinen* zu kondensieren, sondern

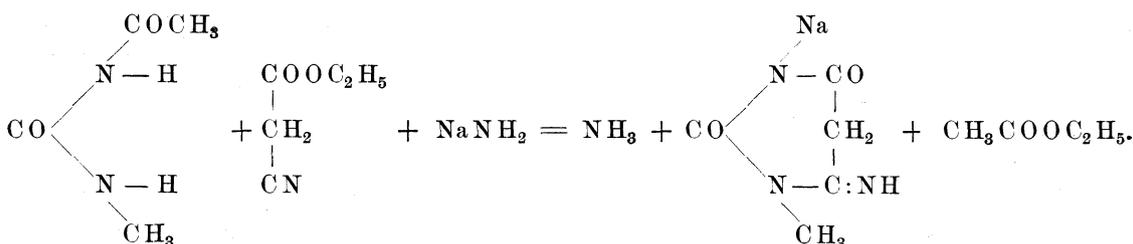
daß auch Acylharnstoffe und alkylierte Acylharnstoffe obige Reaktion eingehen können. Hierbei entstehen unter Ringschluß und unter gleichzeitiger Abspaltung des Acylrestes die entsprechenden einfachen oder alkylierten 2·6-Dioxy-4-aminopyrimidine, z. B.

*) Früheres Zusatzpatent 165562.



Daß man die Acylharnstoffe somit unmittelbar in nicht acylierte 4-Amino-2·6-dioxypyrimidine überführen kann, bedeutet einen erheblichen technischen Fortschritt. Die freien Alkylharnstoffe werden nämlich vorzugsweise über die alkylierten Acylharnstoffe hergestellt. Wie hier gezeigt ist, kann man nun diese unmittelbar verwenden, ohne erst die freien Alkylharnstoffe darstellen zu müssen, deren Abscheidung wegen ihrer Leichtlöslichkeit überhaupt lästig und zeitraubend ist.

Wie bereits oben gezeigt, geht die Abspaltung der Acylgruppe gleichzeitig mit der Kondensation vor sich, wobei immer ein starker Geruch nach dem betreffenden Säureester auftritt. Dies spricht dafür, daß gleichzeitig eine Reaktion nach der folgenden Gleichung vor sich geht, nach welcher nur die Hälfte des Kondensationsmittels verbraucht wird:



In dem britischen Patent 2054/1903 ist gezeigt, daß sich Dialkylmalonester mit Acidylharnstoffen zu Dioxypyrimidinderivaten kondensieren. Cyanessigester sind jedoch von Dialkylmalonestern in ihrem chemischen Verhalten, z. B. in bezug auf Salzbildung, so wesentlich verschieden, daß es von vornherein ausgeschlossen war, aus dem Verhalten der einen Verbindung auf das der anderen zu schließen.

Sehr ähnlich wie bei dem Verfahren der britischen Patentschrift 2054/1903 liegt die Sache bei dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift 744732, welche ausdrücklich nur die dialkylierten Cyanessigester behandelt, während das vorliegende Verfahren nur von den nicht alkylierten Cyanessigestern ausgeht, welche noch zwei vertretbare Wasserstoffatome in der Methylengruppe enthalten und sich daher ganz anders bei Reaktionen verhalten können als die dialkylierten Ester, so daß in keiner Weise der Kondensationsverlauf voraussehen war.

Beispiel 1.

10,2 Teile Acetylharnstoff werden mit 8 Teilen fein gepulvertem Natriumamid innig gemischt und mit 20 Teilen Xylol übergossen.

Unter sorgfältiger Kühlung setzt man sodann 11,3 Teile Cyanessigester zu. Nachdem die anfangs durch Kühlung zu mäßige Reaktion nachgelassen hat, wird langsam auf etwa 120 bis 150° im Ölbad erhitzt. Nach etwa 5 bis 6 Stunden wird die Schmelze vorsichtig mit Wasser aufgenommen, das Xylol in geeigneter Weise entfernt und das 4-Amino-2·6-dioxypyrimidin aus der Lösung seines Natriumsalzes durch Essigsäure gefällt.

Beispiel 2.

11,6 Teile Acetylmethylharnstoff werden mit 8 Teilen Natriumamid und 11,3 Teilen Cyanessigester nach der schon in Beispiel 1 erwähnten Art und Weise in Reaktion gebracht. Die entstandene Reaktionsmasse enthält das Natriumsalz des 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxypyrimidins, aus welchem die freie Verbindung in bekannter Weise isoliert wird.

Beispiel 3.

10,2 Teile Acetylharnstoff mit 4 Teilen Natriumamid gut gemischt werden mit 20 Teilen trockenen Xylols übergossen. Man kühlt sehr gut und setzt vorsichtig 11,3 Teile Cyanessigester

hinzu. Nachdem die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man langsam im Ölbad auf 120 bis 150°. Nach 5 bis 6 Stunden ist die Reaktion vollendet. Man nimmt die Schmelze vorsichtig mit Wasser auf, entfernt das Xylol auf geeignete Weise und fällt schließlich das 4-Amino-2·6-dioxypyrimidin durch Essigsäure aus der Lösung seines Natronsalzes.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 165561 geschützten Verfahrens zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine), darin bestehend, daß der Harnstoff oder seine Homologen hier durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt wird, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt.

No. 162336. (M. 25833.) Kl. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Guanin.

Vom 20. Juli 1904.

Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Nitrosiert man das im Patent 158591, Kl. 12 p, beschriebene 2-Cyanamino-4-amino-6-oxypyrimidin und reduziert alsdann das Isonitrosoderivat in saurer oder alkalischer Lösung, so geht es in das 2-Cyanamino-4·5-diamino-6-oxypyrimidin über. Dieses Pyrimidinderivat ist durch keinen Schmelzpunkt charakterisiert, vielmehr zersetzt es sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Es stellt ein in Alkohol und Wasser leicht lösliches, in Nadeln kristallisierendes, gelbes Produkt dar, das, trocken aufbewahrt, sein Aussehen nicht verändert, in Lösung sich jedoch bald unter Rotfärbung oxydiert. Mit Mineralsäuren und Essig- sowie Ameisensäure bildet es gut kristallisierende gelbe Salze. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Es wurde nun gefunden, daß das 2-Cyanamino-4·5-diamino-6-oxypyrimidin durch mehrstündiges Kochen mit Ameisensäure unmittelbar in Guanin übergeführt werden kann. Hierbei findet ganz unerwarteter Weise Abspaltung der Cyangruppe statt, während gleichzeitig der Glyoxalinring geschlossen wird.

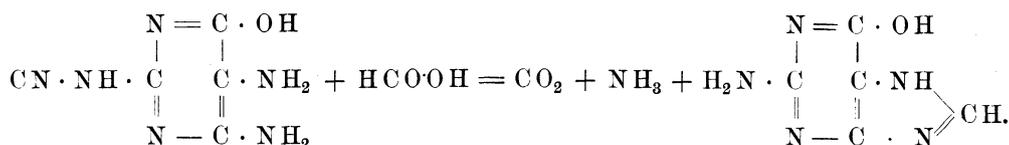
Zwar hat Traube (Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft, 33, 1900, 1373) schon eine Überführung von 2·4·5-Triamino-6-oxypyrimidin in Guanin durch Kochen mit Ameisensäure beschrieben. Die vorliegende Reaktion unterscheidet sich jedoch wesentlich von der in der angeführten Veröffentlichung geschilderten. Während nämlich dort nur der

Glyoxalinring dem Pyrimidinring angefügt wird, findet bei dem vorliegenden Verfahren neben derselben Kondensation gleichzeitig eine Abspaltung der Cyangruppe statt, ein Reaktionsverlauf, der keineswegs vorauszusehen war. Schließlich wird noch ein bedeutender technischer Effekt erzielt, indem es möglich ist, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Guanins das 2-Cyanamino-4-amino-6-oxypyrimidin zu wählen, welches in vorzüglicher Ausbeute aus dem wohlfeilen Dicyandiamid gewonnen wird.

Das Guanin soll zur synthetischen Darstellung wertvoller Purinbasen, wie Caffein und dergl., dienen.

Beispiel:

50 g 2-Cyanamino-4·5-diamino-6-oxypyrimidin werden mit 600 g 90 prozentiger Ameisensäure 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das anfangs auskristallisierende ameisensaure Salz der Base geht bald in Lösung und erst beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei, der aus ameisensaurem Guanin besteht. Man trennt die Kristalle von der Mutterlauge und reinigt die Substanz durch mehrmaliges Auflösen in heißer Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure in der Siedehitze. Das so gewonnene neue Produkt zeigt alle Eigenschaften des Guanins. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Guanin, darin bestehend, daß man 2-Cyanamino-4-5-diamino-6-oxypyrimidin längere Zeit mit Ameisensäure in der Wärme behandelt.

A. P. 799955 vom 6. Juli 1905, Weber (E. Merck). Fr. P. 355086 vom 31. Mai 1906.

No. 164425. (B. 37641.) KL. 12p.

C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten.

*Zusatz zum Patente 156900 vom 2. September 1903. *)*

Vom 14. Juli 1904.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. Erteilt den 18. September 1905.

Im Patent 156900, betreffend ein Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten des Theophyllins, und dessen Zusatzpatent 156901, betreffend ein Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten des Paraxanthins, sind zwei Gruppen von Aminodimethylxanthinen beschrieben, die zugleich saure und basische Eigenschaften besitzen und sich dadurch besonders als Heilmittel geeignet erweisen.

Es hat sich nun gezeigt, daß die dritte mögliche Gruppe der Aminodimethylxanthine, das Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivate, erhalten werden kann nach dem gleichen Verfahren, nämlich indem von der entsprechenden Halogenverbindung, dem 8-Brom- oder 8-Chlortheobromin, ausgegangen wird.

Die so erhaltenen 8-Aminotheobromine zeigen dieselben wertvollen Eigenschaften wie die nach den Verfahren der Patente 156900 und 156901 darstellbaren Aminodimethylxanthine.

Beispiel 1.**8-Aminotheobromin.**

1 Teil 8-Bromtheobromin wird mit 10 Teilen alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäß ungefähr 9 Stunden auf 180° erhitzt.

Die Aminoverbindung ist nach dem Erkalten in fein kristallischem Zustande ausgeschieden.

Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in starker Salzsäure. Von verdünnter Natron- und Kalilauge wird sie unter Salzbildung ebenfalls leicht aufgenommen.

Das Natronsalz ist ziemlich schwer löslich und schön kristallinisch.

Das freie 8-Aminotheobromin kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser; bei 350° bräunt es sich und schmilzt gegen 400° unter Zersetzung.

Beispiel 2.**8-Dimethylaminotheobromin.**

10 Teile 8-Bromtheobromin werden mit 12 Teilen einer 33prozentigen Dimethylaminlösung und 50 Teilen Alkohol 7 Stunden auf 150° im geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Ganze breiartig erstarrt.

In kochendem Wasser ist die Verbindung ziemlich leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen derben Prismen. Sie schmilzt bei 270° zu einer klaren Flüssigkeit.

Beispiel 3.**8-Phenylaminotheobromin.**

1 Teil 8-Bromtheobromin wird mit 10 Teilen Anilin während 10 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man einen Kristallbrei, der abgesaugt wird. Durch Waschen mit Äther und verdünnter Essigsäure wird das noch anhaftende Anilin entfernt. Das 8-Phenylaminotheobromin wird in reinem Zustande am besten durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure in der Hitze gewonnen. Es fällt dann in äußerst feinen Nadelchen aus, die gegen 350° unter Dunkel-färbung schmelzen.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 156900 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von 8-Aminotheobromin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten Ammoniak oder Amine auf 8-Brom- oder 8-Chlortheobromin einwirken läßt.

*) Früheres Zusatzpatent 156901.

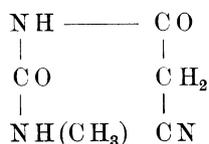
No. 182559. (H. 35512.) Kl. 12p. DR. PAUL HÖRING IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und 1-3-Dimethyl-4-amino-2-6-dioxypyrimidin.

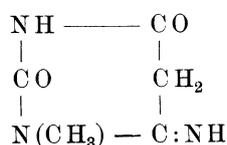
Vom 10. Juni 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 4. Februar 1907.

Wird zu einer nahe bis zum Kochen erhitzten Lösung von Cyanacetylmethylharnstoff



in etwa der 15- bis 20fachen Menge Wasser ein Alkalisalz einer schwachen Säure in der genügenden Menge hinzugefügt, so scheidet sich aus der heißen Lösung, je nach der Natur des zugesetzten Salzes, rascher oder langsamer das zyklische Isomere obiger Verbindung, das 3-Methyl-4-amino-2-6-dioxypyrimidin



aus, dessen Eigenschaften und Verwertbarkeit für Synthesen in der Purinreihe bekannt sind (vergl. Wilh. Traube, Ber. d. deutschen chem. Ges. XXXIII [1900], S. 3047).

Besonders geeignet erweist sich das Natriumborat und Dinatriumphosphat, auch das Natriumacetat ist verwendbar. Man setzt von den kristallisierten Salzen etwa die $\frac{1}{2}$ - bis $1\frac{1}{2}$ -fache Menge vom Gewicht des Harnstoffes zu. Bei Verwendung von Borax scheidet sich die schwer lösliche zyklische Verbindung in 1 bis 2 Minuten aus, bei Verwendung von Dinatriumphosphat geschieht dies nach 3 bis 5 Minuten, während mit Natriumacetat $\frac{1}{4}$ Stunde und länger erhitzt werden muß. In allen diesen Fällen kann das Erhitzen beträchtlich lange fortgesetzt werden, ohne daß sich eine Ammoniakentwicklung in irgendwie erheblichem Maße zeigt.

Außer den genannten Alkalisalzen schwacher, aber nicht oder nicht leicht flüchtiger Säuren können auch die Alkalisalze schwacher, flüchtiger Säuren, wie Natriumsulfit, Natriumnitrit, Natriumbikarbonat und Natriumkarbonat, verwendet werden. Doch ist dann der Erfolg ein viel geringerer, da nach Zusatz dieser Salze alsbald eine sehr beträchtliche Ammoniakentwicklung auftritt und von dem zyklischen Isomeren nur wenig und dieses auch nicht rein ausgeschieden wird. Das gleiche ist der

Fall, wenn man durch Zusatz von freiem Alkali zur kochenden Lösung den Cyanacetylmethylharnstoff zum größeren oder geringeren Teil in ein Alkalisalz überführt.

Das eben beschriebene Verfahren ist auch auf den Dimethylcyanacetylharnstoff zur Überführung in sein zyklisches Isomere anwendbar, jedoch ist hier auch bei Anwendung der zuletzt genannten Alkalisalze ein ziemlich günstiger Erfolg erreichbar.

Von dem in der Patentschrift 117922, Kl. 12p, beschriebenen Verfahren zur Überführung von Cyanacetylharnstoff und Cyanacetylalkylharnstoffen in Pyrimidinderivate unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß durch dieses die Umwandlung des offenen Harnstoffes unmittelbar in die freie zyklische Verbindung erfolgt. Es bietet außerdem jenem gegenüber in technischer Hinsicht den bedeutenden Vorteil, daß die zur Umlagerung benutzten Alkalisalze unverändert wiedergewonnen werden.

Beispiel 1.

100 g Cyanacetylmethylharnstoff werden in 2 l Wasser heiß gelöst und in die nahe beim Kochen gehaltene Lösung 125 g Dinatriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt sich das zyklische Isomere in der Hitze abzuscheiden. Man erhitzt noch etwa 10 Minuten, läßt erkalten und saugt den rein erhaltenen zyklischen Harnstoff ab. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 pCt des angewandten Harnstoffes.

Beispiel 2.

100 g Cyanacetylmethylharnstoff werden genau wie in Beispiel 1 mit 100 g Borax behandelt. Die Ausscheidung des zyklischen Produkts erfolgt schon nach 1 bis 2 Minuten.

Beispiel 3.

3,9 g Dimethylcyanacetylharnstoff werden in 18 ccm Wasser gelöst und zur heißen Lösung 1,8 g Natriumnitrit hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelb, dann rötlich und es scheidet sich binnen kurzem ein reichlicher Niederschlag ab. Wird nun mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so gewinnt man sogleich die bekannte Nitrosoverbindung des zyklischen Cyanacetyldimethylharnstoffes, und zwar 4,5 g.

Beispiel 4.

2,5 g Dimethylcyanacetylharnstoff werden in 20 ccm Wasser gelöst und zur heißen Lösung 0,6 g Kaliumacetat hinzugefügt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen beginnt in der Wärme die Abscheidung von Kristallen des zyklischen Harnstoffes. Durch Hinzufügen von 1,1 g Natriumnitrit und verdünnter Essigsäure können 1,9 g der Nitroverbindung, wie in Beispiel 3 angegeben ist, erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 3-Methyl- und 1·3-Dimethyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* aus Cyanacetylmethyl- bzw. Cyanacetyldimethylharnstoff mittelst alkalischer Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als solche Mittel derart schwach alkalisch reagierende Alkalisalze in Gegenwart von Wasser verwendet, daß das sich bildende *Pyrimidinderivat* als solches ohne Zusatz von Säure sich abscheidet.

PATENTANMELDUNG H. 36444. KL. 12 p. DR. PAUL HÖRING IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 3-Alkyl- und 1·3-Dialkyl-4-Amino-2·6-dioxy-*pyrimidinen*.

Zusatz zum Patent 182559.

Vom 7. November 1905.

Ausgelegt den 12. März 1906.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch DRP. 182559 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3-Methyl- und 1·3-Dimethyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidinen* unter Anwendung basischer Substanzen, darin bestehend, daß man den Cyanacetylmethyl- bzw. Cyanacetyldimethylharnstoff

und zwecks Darstellung anderer 3-Alkyl- und 1·3-Dialkyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidine* andere in den Karbonamidgruppen mono- oder dialkylsubstituierte Derivate des Cyanacetylharnstoffes mit Ammoniak oder Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumhydroxyd in wäßriger Lösung behandelt.

No. 177768. (C. 13839.) KL. 12 p. DR. MAX CONRAD IN ASCHAFFENBURG.
(Übertragen auf E. Merck, März 1907.)

Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidinen*.

Vom 30. Juli 1905.

Ausgelegt den 5. Juli 1906. — Erteilt den 8. Oktober 1906.

Durch Einwirkung von Alkylhaloiden oder Dialkylsulfaten auf die wäßrige Lösung barbitursaurer Salze am Kernstickstoff substituierte Barbitursäuren darzustellen, ist bisher nicht gelungen. Es wurde nun gefunden, daß bei dem 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* die Alkylierung in dem angegebenen Sinne möglich ist. Die so erhaltenen Verbindungen sollen als Ausgangsmaterial für medizinisch wirksame Stoffe, z. B. zur Herstellung substituierter Xanthine Verwendung finden.

Beispiel 1.

Das bei 203° schmelzende 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* wird in der zur Bildung des Natriumsalzes nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit

der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat geschüttelt. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 3 bis 5 Stunden, entsprechend rascher beim Erwärmen. Das sich ausscheidende 1·3-Dimethyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidin* schmilzt nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 285°. Die Ausbeute beträgt etwa 66 pCt der Theorie. Die erhaltene Verbindung ist bereits von Willh. Traube (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33 [1900], 3041) auf andere Weise dargestellt worden. Sie geht durch Kochen mit Salzsäure in die bei 123° schmelzende 1·3-Dimethylbarbitursäure (1·3-Dimethyl-2·4·6-trioxy-*pyrimidin*) über (Mulder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12 [1879], 467).

Erwärmt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-*pyrimidins* mit der äquimolekularen Menge Jod-

methyl unter Zusatz von Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade, so vollzieht sich die Reaktion in gleicher Weise.

Beispiel 2.

5,6 Teile 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-pyrimidin werden in 11 Teilen 16 prozentiger Natronlauge gelöst und mit 20 Teilen Alkohol und 8 Teilen Jodäthyl im Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Die Lösung scheidet nach dem Einengen und Ansäuern mit Essigsäure das 1-Äthyl-3-methyl-4-amino-2·6-dioxy-pyrimidin ab. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt der Theorie. Die erhaltene Verbindung löst

sich leicht in siedendem Wasser und kristallisiert daraus beim Erkalten in zentimeterlangen glänzenden Nadeln, die ein Molekül Kristallwasser enthalten. Die kristallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 208°. Die wäßrige Lösung gibt mit Natriumnitrit und Essigsäure die Violursäurereaktion.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 1-Alkyl-3-methyl-4-amino-2·6-dioxy-pyrimidinen, darin bestehend, daß man die Alkalisalze des 3-Methyl-4-amino-2·6-dioxy-pyrimidins mit Halogenalkylen oder Dialkylsulfaten behandelt.

No. 167138. (F. 19569.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Acidylederivaten des Cyanamids und des Harnstoffes.

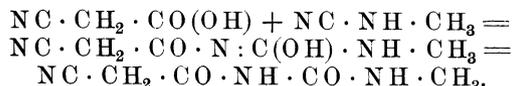
Vom 6. Dezember 1904.

Ausgelegt den 4. September 1905. — Erteilt den 27. November 1905.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Cyanessigsäure oder Halogenessigsäuren sehr leicht mit Cyanamid oder dessen Monoalkylderivaten reagieren. Die Reaktion beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Komponenten mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels zusammenbringt. Unter Wasserabspaltung tritt dabei Bildung der entsprechenden Acidylecyanamidderivate ein. So entsteht z. B. aus Cyanessigsäure und Cyanamid das Cyanacetylcyanamid:



In manchen Fällen, z. B. bei Anwendung von Methylcyanamid, bildet sich direkt das entsprechende Harnstoffderivat. Diese Reaktion läßt sich durch folgendes Schema erläutern:



Die äußerst leicht sich vollziehende Umsetzung zwischen den freien Säuren und den ebenfalls Säurecharakter besitzenden Cyanamiden muß überraschen, da bekanntlich analoge Reaktionen mit Cyanessigestern sich in der Regel nur bei Anwendung von dessen Metallverbindungen bzw. unter Zusatz von alkalischen Kondensationsmitteln vollziehen.

Beispiel 1.

85 Teile Cyanessigsäure werden mit 42 Teilen Cyanamid gemischt. Es tritt zu-

nächst unter Abkühlung Verflüssigung ein. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die Mischung zu einem festen Kristallkuchen. Aus diesem erhält man durch Umkristallisieren aus Äther das im Patent 151597 beschriebene Cyanacetylcyanamid vom Schmelzpunkt 93°.

Beispiel 2.

Eine ätherische Lösung von 56 Teilen Methylcyanamid wird mit einer ätherischen Lösung von 85 Teilen Cyanessigsäure gemischt. Es tritt alsbald eine lebhafte Reaktion ein und binnen kurzem beginnt die Abscheidung eines kristallinischen Niederschlages, welcher bereits den oben erwähnten Cyanacetylmethylharnstoff darstellt. Der Körper kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Durch Behandeln mit Alkalien nach dem Verfahren des Patentes 117922 geht er in das bekannte 3-Methyl-2·6-dioxy-4-iminopyrimidin über.

Beispiel 3.

Eine ätherische Lösung von 56 Teilen Methylcyanamid wird mit einer ätherischen Lösung von 95 Teilen Chloressigsäure gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Sehr bald beginnt die Abscheidung eines kristallinischen Pulvers, das den bekannten Chloracetylmethylharnstoff der Formel



darstellt.

In analoger Weise kann man bei Verwendung anderer der oben erwähnten Cyanamidderivate verfahren. An Stelle von Äther können beliebige andere Lösungsmittel, insbesondere auch Wasser, zur Anwendung gelangen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamid oder dessen Monoalkylderivate auf Cyanessigsäure oder Halogenessigsäuren einwirken läßt.

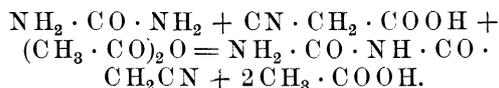
No. 175415. (F. 19832.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten.

Vom 18. Februar 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 30. Juli 1906.

Es wurde gefunden, daß der Cyanacetylharnstoff und seine Alkylderivate in glatter Weise durch Kondensation von Cyanessigsäure mit Harnstoff oder dessen Alkyl- und Arylderivaten mit Hilfe von Säureanhydriden entstehen. Die Reaktion läßt sich z. B. durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Der Reaktionsverlauf war überraschend, da sich bekanntlich bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Harnstoff oder alkylierte Harnstoffe die entsprechenden acylierten Produkte bilden. Im Gegensatz hierzu wirkt bei dem vorliegenden Verfahren das Säureanhydrid nur als Kondensationsmittel.

Von der bekannten Darstellungsweise des Cyanacetylharnstoffes aus Cyanessigsäure und Harnstoff mit Hilfe von Phosphoroxchlorid (vergl. Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1900, S. 3043) unterscheidet sich das neue Verfahren wesentlich durch seinen glatteren Verlauf und bessere Ausbeuten.

Die Cyanacetylharnstoffe sind bekanntlich von großer technischer Bedeutung für die Darstellung der wertvollen Purinbasen.

Beispiel 1.

Ein Gemisch von 60 Teilen Harnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 130 Teilen Essigsäureanhydrid wird im Wasserbad langsam erwärmt. Unter ziemlich lebhafter Reaktion scheidet sich der so gebildete Cyanacetylharnstoff aus. Er wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Produkt ist so direkt rein.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von 74 Teilen Monomethylharnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 150

Teilen Propionsäureanhydrid wird im Wasserbad erwärmt. Bei 70 bis 80° tritt eine lebhaftere Reaktion ein, wobei sich der Cyanacetyl-methylharnstoff kristallinisch abscheidet. Er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Beispiel 3.

Ein Gemisch von 88 Teilen symmetrischen Dimethylharnstoff, 85 Teilen Cyanessigsäure und 200 Teilen Essigsäureanhydrid wird im Wasserbad 2 Stunden lang erwärmt. Die bei der Reaktion gebildete Essigsäure, sowie das noch unveränderte Essigsäureanhydrid werden darauf im Vakuum abdestilliert und der zurückgebliebene Cyanacetyldimethylharnstoff mit Wasser gewaschen, abfiltriert und getrocknet.

Beispiel 4.

Ein Gemisch von 68 Teilen Phenylharnstoff, 50 Teilen Cyanessigsäure und 120 Teilen Benzoesäureanhydrid werden etwa 1½ bis 2 Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zur Entfernung der gebildeten Benzoesäure mit Alkohol ausgezogen und der zurückgebliebene Cyanacetylphenylharnstoff aus Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt ist in Wasser schwer löslich, leichter in heißem Alkohol und leicht löslich in Alkalien. Es schmilzt bei 216°.

In gleicher Weise verfährt man bei Verwendung von anderen Alkylharnstoffen oder anderen Säureanhydriden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylharnstoff und dessen Alkyl- und Arylderivaten, darin bestehend, daß man Cyanessigsäure mit Harnstoff oder dessen Alkyl- und Arylderivaten mit Hilfe von Säureanhydriden kondensiert.

No. 189843. (E. 21597.) KL. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe.

Vom 5. April 1906.

Ausgelegt den 6. Mai 1907. — Erteilt den 2. September 1907.

In dem erloschenen Patent 95644, Kl. 12, ist ein Verfahren zur Darstellung von Codein beschrieben, welches darin besteht, daß man Morphin mit Nitrosomethylurethan und Alkalien behandelt. Das bei diesem Verfahren verwendete Nitrosomethylurethan ist aber infolge seiner großen Giftigkeit und leichten Zersetzlichkeit zur Ausführung dieser Synthese im großen völlig ungeeignet und hat das Verfahren daher auch keine technische Verwendung finden können.

Es wurde nun gefunden, daß die leicht zugänglichen und sehr beständigen Nitrosoverbindungen der Monoalkyl- und Dialkylharnstoffe trotz ihrer Beständigkeit vorzüglich geeignet sind, auf Hydroxylgruppen veresternd zu wirken. Das Verfahren zur Veresterung besteht darin, daß man auf die betreffenden Körper, deren Äther man darstellen will, die Nitrosoalkylharnstoffe in Gegenwart von Basen einwirken läßt. Enthält der zu alkylierende Körper mehrere Phenolhydroxyle, so lassen sich je nach den Reaktionsbedingungen Monoalkyl-, Dialkyläther usw. darstellen.

Beispiel 1.

15 Teile Morphin werden in 100 Teilen Methylalkohol suspendiert und 2 Teile Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst zugegeben. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung gibt man darauf langsam 6 Teile Nitrosomonomethylharnstoff. Nach Beendigung der Reaktion wird der Methylalkohol abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge zugegeben und das gebildete Codein durch Ausschütteln mit Benzol in Lösung gebracht und hieraus dann nach Verdampfen des Benzols isoliert.

Beispiel 2.

15 Teile β -Naphthol werden in 100 Teilen Normalkalilauge gelöst und zu dieser Lösung 7 Teile Nitrosodiäthylharnstoff langsam und unter Kühlung zugegeben. Hierbei scheidet sich der β -Naphtholäthyläther ab. Derselbe wird noch durch Umkristallisieren gereinigt.

Beispiel 3.

55 Teile Brenzkatechin werden in 2000 Teilen Äthylalkohol gelöst und 55 Teile Nitrosomonomethylharnstoff zugegeben. Zu dem auf etwa 0° abgekühlten Gemisch läßt man langsam

unter Umrühren 20 Teile Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst zutropfen. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, um den entstehenden Brenzkatechinmonomethyläther (Guajakol) ganz rein zu erhalten.

Beispiel 4.

124 Teile Guajakol werden in 2000 Teilen Methylalkohol gelöst und 140 Teile Nitrosodimethylharnstoff zugegeben. Zu dem auf 0° abgekühlten Gemisch läßt man langsam unter Umrühren eine konzentrierte wäßrige Lösung von 160 g Barythydrat fließen. Sodann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und das gebildete Veratrol nach dem Abdestillieren des Äthers durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylharnstoff erhaltliche Nitrosodimethylharnstoff stellt gut ausgebildete, etwas rötlich gefärbte Nadeln dar, die bei 96° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Beispiel 5.

126 Teile Pyrogallol werden in 2000 Teilen Methylalkohol gelöst und 120 Teile konzentrierte Natronlauge zugegeben. In die auf 0° abgekühlte Lösung trägt man langsam 400 Teile Nitrosodiäthylharnstoff ein. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Äther auf und reinigt den Pyrogalloltriäthyläther durch fraktionierte Destillation und Kristallisation.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise unter Verwendung von anderen Nitrosoalkylharnstoffen oder von anderen Körpern, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, wie z. B. das Phenol und seine Derivate, andere Naphtholderivate, Dioxynaphthalinderivate, Anthrol usw., oder von anderen alkalisch reagierenden Substanzen, wie Ätzkalk, Ammoniak, Äthylamin oder Diäthylamin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe, darin bestehend, daß

man auf Körper, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, Nitrosomono- oder -dialkylharnstoffe in Gegenwart von Alkali-

oder Erdalkalihydroxyden, Ammoniak oder organischen Basen einwirken läßt.

Fr. P. 374378 vom 7. Februar 1907.

No. 167879. (P. 15110.) Kl. 12 p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

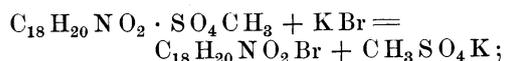
Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze.

Zusatz zum Patente 158620 vom 30. Juli 1903.

Vom 30. Juli 1903.

Ausgelegt den 9. Oktober 1905. — Erteilt den 2. Januar 1906.

Im Patent 158620 ist ein Verfahren beschrieben, daß durch Behandeln der Apomorphinjodalkylate mit den entsprechenden Silbersalzen oder durch Umsetzen der freien quaternären Base mit Säuren oder durch Einwirkung von Halogenalkylen bzw. Alkyläthern der Sauerstoffsäuren auf Apomorphin selbst die Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze gestattet. Diese quaternären Salze lassen sich, wie weiter gefunden wurde, auch in der Weise gewinnen, daß die sich leicht bildenden additionellen Produkte aus Apomorphinbase und Dialkylsulfaten nach der zuerst von Ullmann für Akridinium- und Naphthakridiniumverbindungen (Berichte d. d. chem. Ges. 1900, S. 2473 und 1901, S. 4311 ff.), sowie für Chinolinderivate (Liebigs Annalen d. Chemie, Bd. 327 [1903], S. 118) angegebenen Methode mit konzentrierten wäßrigen Lösungen solcher Salze umgesetzt werden, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches alkylschwefelsaures Salz bildet. Die Reaktion vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



das Alkylapomorphiniumsalz wird durch die in Lösung befindlichen anderen Salze vollständig ausgesalzen und scheidet sich ölig oder kristallinisch ab.

Beispiel:

Apomorphinbrommethylat.

100 g Apomorphinbase werden in 3 l Äther gelöst und mit 100 g Dimethylsulfat versetzt. Sogleich entsteht eine milchige Trübung durch Abscheidung des quaternären Methylsulfates, welches sich im Laufe von zwei Tagen als farbloser oder grünlicher Sirup absetzt. Die klare Ätherlösung wird alsdann abgegossen, der Sirup

mit 200 g Wasser aufgenommen und durch 400 ccm gesättigter Bromkalilösung das Brommethylat in Form eines zähen Sirups abgeschieden. Nach eingetretener Klärung wird die Lauge abgegossen, der Sirup in 200 ccm Methylalkohol gelöst, vom ungelösten Bromkali filtriert und durch Vermischen der methylalkoholischen Lösung mit dem doppelten Volumen Aceton das Brommethylat kristallinisch gefällt.

Das Apomorphinbrommethylat kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln, die unter Verlust ihres Kristallalkohols rasch zerfallen; aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aceton mit einem Molekül Kristallaceton in kleinen Schuppen oder sechseckigen Platten. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 180°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

Das Apomorphinchlormethylat, mittelst gesättigter Chlorkalilösung erhalten, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 205 bis 210° schmelzen. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich.

Das Apomorphinmethylnitrat wird durch gesättigte Salpeterlösung gefällt, kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in Blättchen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 158620 geschützten Verfahrens zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze, darin bestehend, daß man die alkylschwefelsauren Salze der Alkylapomorphiniumbasen in konzentrierter, wäßriger Lösung mit Metallsalzen umsetzt, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches Salz der Alkylschwefelsäure bildet.

No. 165898. (R. 19780.) Kl. 12p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins.

Vom 9. Juni 1904.

Ausgelegt den 27. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Von quaternären Salzen des Morphins sind bisher nur das Jodmethylat, (How, Liebigs Annalen, Band 88, S. 338), Chlormethylat (Hesse, Liebigs Annalen, Band 222, S. 208), Sulfatmethylat (Polstoff u. Broockmann, Ber. d. d. chem. Ges. Band 13, S. 96) und das Jodäthylat (How, siehe oben) dargestellt worden. Nach Fraenckel (Arzneimittelsynthese, S. 222 und 294) hat das Morphinjodmethylat keine schlafserzeugende Wirkung, während das Sulfatmethylat und Chlormethylat zwar die narkotische Wirkung des Morphins besitzen, aber zugleich eine starke paralysierende Wirkung auf die motorischen Nervenendigungen ausüben. Die letale Dosis für Kaninchen ist nach demselben Autor (siehe oben) beim Morphinchlormethylat ungefähr dieselbe wie beim Morphin. Für eine therapeutische Verwendung sind deshalb die angeführten quaternären Salze des Morphins nicht geeignet.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Überführung des Morphins in die Bromalkylate zu Verbindungen gelangt, welche von narkotischer Wirkung sind, daneben aber durch geringere Giftigkeit vor der ursprünglichen Alkaloidbase sich vorteilhaft auszeichnen. Die leichtere Löslichkeit bei guter Kristallisationsfähigkeit ist ein weiterer Vorzug dieser neuen quaternären Salze.

Diese Bromalkylate lassen sich in bequemer Weise aus Morphin entweder unmittelbar durch Einwirkung der betreffenden Alkylbromide oder durch Umsetzung der Dialkylsulfatadditionsprodukte des Morphins mit Bromsalz- oder Bromwasserstofflösungen herstellen. Zu letzterer Darstellungsweise sei bemerkt, daß die zuerst von Ullmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 2470, und 1901, S. 4307) beschriebene und an den Naphthakridiniumverbindungen studierte Methode der Überführung der Dimethylsulfatadditionsprodukte in andere leichtlösliche quaternäre Salze nicht auf die Alkaloide im allgemeinen übertragbar ist, da beispielsweise die quaternären Salze des Codeins und des Atropins sich nicht auf diese Weise erhalten lassen. Weitere Darstellungsweisen der Bromalkylate des Morphins sind in der bekannten Umsetzung der quaternären Alkyljodide und -sulfate und in der Neutralisation der Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure gegeben.

Die pharmakologische Prüfung des Morphinbrommethylats ergab, daß dieses quaternäre Salz die narkotische Wirkung des Morphins,

wenn auch in abgeschwächtem Maße, besitzt, aber auch von erheblich geringerer Giftigkeit ist, da es in Dosen von 450 mg von Katzen ohne besonders schwere Vergiftungserscheinungen vertragen wird und selbst in einer Dosis von 600 mg nicht zum Tode führt, während für dieselbe Tierart beim salzsauren Morphin bereits mit 60 mg die tödliche Dosis erreicht wird. Hervorzuheben ist auch die vom Verhalten des Morphins abweichende rasche und vollständige Abscheidung des Alkaloids durch den Harn, wodurch die geringe Giftigkeit mit erklärt wird.

Beispiel 1.**Morphinbrommethylat.**

100 g feingepulvertes Morphin werden in 500 g absolutem Alkohol suspendiert, 40 bis 50 g Methylbromid zugefügt und in einem geeigneten Gefäß unter Schütteln auf 40 bis 50° erwärmt. Nach 8 bis 12 Stunden ist eine Probe in Wasser klar löslich, die Reaktion also beendet. Das entstandene, in absolutem Alkohol nur wenig lösliche Brommethylat wird abgesaugt und zur völligen Reinigung aus warmem Wasser oder verdünntem Spiritus umkristallisiert. Die neue Verbindung bildet farblose, feine Nadeln, die bei 260° zusammensintern und bei 265 bis 266° schmelzen. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, in kaltem Wasser etwa im Verhältnis 1:20; in starkem Alkohol und in Chloroform ist sie wenig löslich, in Äther unlöslich.

Die Anlagerung des Methylbromids vollzieht sich auch bei gewöhnlicher Temperatur, bedarf dann aber längerer Zeit; bei Darstellung der Äthylverbindung wendet man zweckmäßig eine Temperatur von etwa 70° an.

Beispiel 2.**Morphinbrommethylat.**

100 g feingepulverte Morphinbase werden in 300 bis 400 g Chloroform suspendiert, 100 ccm Dimethylsulfat zugefügt und einen Tag im Schüttelapparate geschüttelt. Das alsdann in quantitativer Ausbeute entstandene und in Chloroform wenig lösliche Methylmorphiniummethylatsulfat wird abgesaugt, durch Waschen mit Chloroform oder Äther vom anhaftenden Dimethylsulfat (vom angewendeten Überschuß herrührend) befreit und kurze Zeit an der Luft

getrocknet. Darauf wird es in 300 g kalten Wassers gelöst, nötigenfalls von Spuren unveränderter und ungelöst bleibender Morphinbase abfiltriert und mit 300 ccm einer kalt gesättigten Bromkalilösung versetzt. Nach wenigen Augenblicken geseht die Lösung zu einem dicken Brei feiner Nadelchen, welche das Morphinbrommethylat darstellen; es wird nach einigen Stunden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Die Addition von Dimethylsulfat vollzieht sich auch ohne die Gegenwart eines Lösungsmittels und kann in beiden Fällen durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Ferner kann die gesättigte Bromkalilösung durch gesättigte Lösungen anderer Bromsalze, z. B. Bromnatrium, Bromammonium u. a., ersetzt und an Stelle gesättigter Lösungen können die Bromsalze auch in fester Form verwendet werden. Das gleiche Ergebnis erhält man auch, wenn man anstatt der Bromsalze eine konzentrierte wäßrige Bromwasserstofflösung verwendet.

Beispiel 3.

Morphinbromäthylat.

45 g Morphinjodäthylat werden in 10 Teilen Wasser gelöst und mit einer aus 50 bis 60 g Silbernitrat frisch bereiteten Bromsilberpaste kräftig geschüttelt, bis in einer filtrierten Probe kein Jod mehr nachzuweisen ist. Dann wird vom Halogensilber abfiltriert und das klare Filtrat am vorteilhaftesten im Vakuum zur Kristallisation eingedampft. Zur Reinigung wird es aus Wasser oder Spiritus umkristallisiert. Es bildet farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 245° und ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich.

Beispiel 4.

Morphinbrommethylat.

Die Lösung von 73,2 g Morphinsulfatmethyl in 750 g Wasser wird in der Wärme mit einer wäßrigen Lösung von 33,3 g kristallisiertem Bariumbromid versetzt, warm vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und nach dem Einengen auf etwa das halbe Volumen der Kristallisation überlassen. Das Morphinbrommethylat scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadelchen aus und kann in der oben beschriebenen Weise leicht gereinigt werden.

Beispiel 5.

Morphinbrommethylat.

Die wäßrige Lösung der nach den Angaben von Polstorff und Broeckmann (Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 96) aus 30,3 g Morphin bereiteten Methylmorphiniumbase wird mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert, im Vakuum eingedampft und die zurückbleibende Kristallmasse aus verdünntem Spiritus umkristallisiert. Oder es wird aus der Lösung der Methylmorphiniumbase durch Zusatz des gleichen Volumens 25prozentiger Bromwasserstoffsäure bzw. durch Einleiten von Bromwasserstoffgas das Morphinbrommethylat ausgefällt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins, darin bestehend, daß man Morphin mit Alkylbromiden oder Dialkylsulfaten behandelt und die Additionsprodukte der letzteren in Bromide überführt oder Morphinjodalkylat oder Morphinsulfatalkylat mit den Bromiden solcher Metalle umsetzt, die schwerlösliche oder unlösliche Jodide bzw. Sulfate bilden, oder Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure behandelt.

No. 191088. (R. 23690.) Kl. 12 p. J. D. RIEDEL AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins.

Zusatz zum Patente 165898 vom 9. Juni 1904.

Vom 5. Dezember 1906.

Ausgelegt den 8. Juli 1907. — Erteilt den 23. September 1907.

Das durch Patent 165898 geschützte Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins besteht darin, daß man Morphin mit Alkylbromiden oder Dialkylsulfaten behandelt und die Additionsprodukte der letzteren in Bromide überführt oder Morphinjodalkylat

oder Morphinsulfatalkylat mit den Bromiden solcher Metalle umsetzt, die schwerlösliche oder unlösliche Jodide bzw. Sulfate bilden, oder daß man Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Es wurde nun gefunden, daß man diese therapeutisch wert-

vollen Bromalkylate auch aus den Chloralkylaten des Morphins erhalten kann, indem man diese mit löslichen Bromsalzen, z. B. Bromalkalisalzen oder mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß es die Verwertung des bei der bekannten Darstellung von Codein aus Morphin, Alkali und Chlormethyl (britische Patentschrift 7413/1885) als Nebenprodukt abfallenden Morphinchlormethylats gestattet.

Beispiel 1.

Morphinbromäthylat.

2 Teile Morphinchloräthylat, das durch mehrstündiges Erhitzen von Morphin mit Alkohol und Äthylchlorid dargestellt oder durch Einwirkung von Äthylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Morphinalkali oder -erdalkali neben Morphinäthyläther und dessen Chloräthylat gewonnen wird und aus einem Gemisch von Wasser und Aceton in farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 255° kristallisiert, werden in 3 Teilen warmen Wassers gelöst und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Teile gepulvertes Bromkalium unter Rühren eingetragen. Der sogleich entstehende Brei von Morphinbromäthylat wird bei mäßiger Wärme noch einige Zeit digeriert, nach dem Erkalten abgesaugt und mit gesättigter Bromkaliumlösung nachgewaschen. Zur völligen Reinigung wird es aus Wasser oder Spiritus umkristallisiert und bildet farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 245° .

Statt in wäßriger Lösung kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Methyl- oder Äthylalkohol oder Aceton erfolgen.

Beispiel 2.

Morphinbrommethylat.

2 Teile Morphinchlormethylat (Ann. 222 [1884], S. 208) werden in 3 Teilen warmen Wassers gelöst und mit 3 Teilen einer wäßrigen Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,208 vermischt. Der sogleich entstehende Brei von Morphinbrommethylat wird bis zum Erkalten durchgerührt, alsdann abgesaugt und mit kaltem Wasser oder gesättigter Bromkaliumlösung bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen. Durch Kristallisation aus heißem Wasser wird das Morphinbrommethylat vollends gereinigt und in farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 265 bis 266° erhalten.

Auch hier kann das Wasser durch andere Lösungsmittel wie Alkohol oder Aceton ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 165898 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins, darin bestehend, daß man Morphinchloralkylate mit löslichen Bromsalzen oder mit Bromwasserstoffsäure behandelt.

No. 166362. (P. 16129.) Kl. 12 p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther.

Vom 28. Mai 1904.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 20. Oktober 1905.

Von den Salzen quaternärer Basen des Morphinmethyläthers (Codeins) sind bisher nur das Jodmethylat, Chlormethylat, Jodäthylat, Sulfatmethylat, vom Morphinäthyläther das Jodmethylat bekannt (vergl. z. B. Liebigs Annalen, Bd. 222 [1884], S. 215). Diese sind jedoch zu einer pharmazeutischen Verwendung nicht geeignet (vergl. Fraenckel, Arzneimittelsynthese, S. 294).

Es hat sich nunmehr ergeben, daß unter den Salzen quaternärer Basen ein erheblicher Unterschied bezüglich der physiologischen Wirkung besteht, und es wurde gefunden, daß man durch Überführung der Morphinalkyläther in die quaternären Bromalkylate zu in

Wasser leicht löslichen Arzneimitteln gelangt, welche noch die wertvollen Wirkungen der Morphinalkyläther besitzen, während die für die praktische Verwendung sehr störende Giftwirkung außerordentlich herabgemindert ist. Durch diese erhebliche Verminderung der Giftwirkung ist der Arzt bei der Dosierung nicht mehr an so enge Grenzen gebunden und kann somit in vielen Fällen die beabsichtigte Codeinwirkung erzielen, bei denen das Codein selbst eine Gefahr bringt oder durch seine begrenzten Dosen versagt.

Die Darstellung der neuen Verbindungen kann sowohl von den Morphinalkyläthern wie auch von den quaternären Morphininsalzen oder

auch unmittelbar vom Morphin aus erfolgen, indem im letzteren Falle beim Arbeiten in alkalischer Lösung und mit zwei oder mehr Molekulan Bromalkyl gleichzeitig die Hydroxylgruppe sowie der Stickstoff alkyliert wird. Bei dieser Darstellungsweise läßt sich somit die Gewinnung eines in Wasser leicht löslichen Präparates von der therapeutischen Wirkung des Codeins in einer Operation erzielen, während bisher z. B. zur Gewinnung des in Wasser leicht löslichen Codeinphosphats erst die Darstellung der freien Base erforderlich war, um hieraus dann das Salz zu erhalten.

Über die Einwirkung von zwei Molekulan Halogenverbindung auf ein Molekul Morphinalkali hat bereits Grimaux in den *Annales de chimie et de physique* [5] 27 [1882], S. 281, berichtet, doch handelt es sich hier, abgesehen von Epichlorhydrin und Benzylchlorid, einerseits um Alkyljodide, andererseits um Alkylbromid und Alkyldibromid; die Reaktion verläuft im gleichen Sinne wie bei dem vorliegenden Verfahren, führt aber zu Verbindungen, die nicht als Ersatzmittel des Codeins dienen können (vergl. Fraenckel, *Arzneimittelsynthese*, S. 291 und 294).

Beispiel 1.

Codeinbrommethylat aus Codein.

100 g Codein werden in 250 g Chloroform gelöst, die durch das frei gewordene Kristallwasser getrübbte Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren in ein gut verschließbares Gefäß 50 g Brommethyl hinzugegeben. Unter starker Selbsterwärmung, die zweckmäßig durch Kühlung gemildert wird, beginnt sogleich die Ausscheidung des Codeinbrommethylats, zunächst als Öl, das aber bald kristallinisch wird; nach einigen Stunden ist die Lösung zu einem festen Kristallbrei erstarrt. Es wird abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen.

Die Ausbeute ist quantitativ, das erhaltene Codeinbrommethylat ein weißes, kristallinisches Pulver und sogleich rein. Schmelzpunkt 261°. Aus heißem Wasser (1 : 0,75) kristallisiert die Verbindung in kompakten sechsseitigen Prismen, zuweilen in großen sargförmigen Kristallen, Auch in kaltem Wasser ist sie leicht löslich und wird durch Bromkali nicht ausgesalzen; in heißem Methylalkohol löst sie sich noch leicht, schwerer in heißem Äthylalkohol, in Aceton ist sie nur wenig löslich, unlöslich in Chloroform und Äther.

Das Codeinbrommethylat enthält kein Kristallwasser. Die Analyse gab die folgenden Werte:

Gefunden:

57,86 pCt C. 6,08 pCt H. 3,55 pCt N.
20,08 pCt Br.

Berechnet für $C_{19}H_{24}NO_3Br$:

57,67 pCt C. 6,17 pCt H. 3,65 pCt N.
20,38 pCt Br.

In obigem Beispiel können an Stelle von Chloroform auch Alkohol, Aceton oder andere indifferente Lösungsmittel verwendet werden; beim Arbeiten mit dem höheren Homologen Bromäthyl ist Erhitzen im Wasserbade vorzuziehen, da die Addition von Bromäthyl an das Codein wie Codäthylin bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich geht.

Beispiel 2.

Codeinbromäthylat aus Codeinjodäthylat.

45,5 g Codeinjodäthylat (How, *Liebigs Annalen der Chemie*, Bd. 88, S. 339) werden in 450 g Wasser gelöst und eine aus etwa 25 g Silbernitrat frisch bereitete Paste von Silberbromid unter stetem Rühren eingetragen. Sobald in einer filtrierten Probe durch Palladiumchlorür kein Jod mehr nachzuweisen ist, wird von Halogensilber abfiltriert und die klare Lösung des Codeinbromäthylats bis auf etwa 150 ccm eingedampft. Auf Zusatz der drei bis vierfachen Menge Aceton scheidet sich das Bromäthylat in Form mattglänzender feiner Nadelchen ab, die Kristallaceton enthalten (Jodformreaktion), im lufttrockenen Zustand von 70° an zusammensintern und bei 74° schmelzen. Im Vakuum bei 100 bis 120° verliert die Verbindung das Kristallaceton und schmilzt alsdann bei 244 bis 245°. Der Bromgehalt der getrockneten Verbindung beträgt 19,45 pCt, für $C_{20}H_{26}NO_3Br$ berechnet 19,6 pCt.

Das Codeinbromäthylat ist in Wasser leicht löslich und wird durch gesättigte Bromkalilösung fast vollständig ausgesalzen; in Methyl- und Äthylalkohol, auch in absolutem Alkohol löst es sich schon in der Kälte leicht, wenig in Aceton, Chloroform und Äther.

Beispiel 3.

Codäthylinbrommethylat aus Codäthylinmethylammoniumhydroxyd.

Die nach den Angaben von Grimaux (*Annales de chimie et de physique* [5] 27, S. 278) aus 50 g Codäthylin (Morphinäthyläther) bereitete wäßrige Lösung der Codäthylinmethylammoniumbase wird mit Bromwasserstoffsäure genau neutralisiert und bis auf etwa 150 ccm eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Codäthylinbrommethylat in farblosen kurzen Prismen ab, die zu kompakten Massen zusammenwachsen.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol auch in der Wärme

schwer, in Aceton, Chloroform und Äther kaum löslich. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung wird sie durch gesättigte Bromkalilösung fast vollständig ausgesalzen. Sie kristallisiert mit einem Molekul Kristallwasser, das sie im Vakuum bei 120° verliert. Gefunden: 4,67 pCt H₂O und 18,42 pCt Br, für C₂₀H₂₆NO₃Br + H₂O berechnet: 4,23 pCt H₂O und 18,76 pCt Br. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 267 bis 268°. Sie ist leicht löslich in Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol auch in der Wärme schwer löslich, in Aceton, Chloroform und Äther kaum löslich.

Beispiel 4.

Codeinbrommethylat aus Codeinsulfatmethylat.

79,6 g Codeinsulfatmethylat (Hesse, Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 222, S. 215) werden in 400 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung von 36,6 g Bleibromid in 500 ccm heißen Wassers unter gutem Rühren zugefügt. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird durch Filtration entfernt, die Lösung des Codeinbrommethylats eingeengt und sich noch ausscheidendes Bleisulfat abfiltriert. Aus der weiter bis zur beginnenden Kristallisation eingedampften Lösung scheidet sich das Codeinbrommethylat beim Erkalten in derben Kristallen aus oder kann durch Zusatz von Aceton vollständiger abgeschieden werden; auch in letzterem Falle enthält es weder Kristallwasser noch Kristallaceton.

Beispiel 5.

Codäthylinbrommethylat aus Codäthylinchlormethylat.

50 g Codäthylinchlormethylat (aus dem Codäthylinjodmethylat von Grimaux [loc. cit.] durch Schütteln mit Chlorsilber oder durch doppelte Umsetzung von Codäthylin mit Dimethylsulfat und Chlorkali dargestellt) werden in 100 g heißen Wassers gelöst und mit 100 ccm kalt gesättigter Bromkalilösung einige Stunden in der Wärme digeriert. Beim Erkalten scheidet sich das Brommethylat in feinen Nadelchen ab und wird nach dem Absaugen nötigenfalls noch einmal der Digestion mit Bromkalilösung unterworfen. Durch Kristallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Bromkalilösung wird es vollends gereinigt und besitzt die in Beispiel 3 angegebenen Eigenschaften.

Beispiel 6.

Codeinbrommethylat aus Morphinbrommethylat.

50 g feingepulvertes Morphinbrommethylat, das aus dem Dimethylsulfatadditionsprodukt

des Morphins durch Umsetzung mit gesättigter Bromkaliumlösung erhalten werden kann, werden in 200 ccm absoluten Alkohols, der 2,4 g Natrium gelöst enthält, zur Lösung gebracht und nach Zugabe von 15 g Brommethyl etwa 2 Stunden auf 50 bis 70° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der größere Teil des entstandenen Codeinbrommethylats aus der neutral reagierenden Lösung ab; der Alkohol wird abdestilliert, der Rest desselben auf dem Dampfbade verjagt und der Rückstand mit 50 g heißen Wassers aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert der größere Teil des Codeinbrommethylats frei von Bromnatrium aus; der übrige Teil kann durch Extraktion mit Methyl- oder Äthylalkohol und nochmalige Kristallisation aus Wasser vollends gereinigt werden.

An Stelle von Brommethyl können auch Chloralkyl, Mono- und Dialkylsulfate und Sulfosäurealkylester verwendet werden; andererseits kann man das Natrium durch äquivalente Mengen Kalium, Natronhydrat oder Kalihydrat, den absoluten Alkohol durch gewöhnlichen Spiritus oder Methylalkohol ersetzen.

Beispiel 7.

Codäthylinbromäthylat aus Morphin.

121 g Morphin werden in 0,5 l Spiritus, der 23,5 g Kaliumhydroxyd enthält, gelöst und nach Zusatz von etwa 66 g Bromäthyl im geschlossenen Gefäß einige Stunden auf etwa 80° erhitzt. Der Spiritus wird abdestilliert, der Rest desselben auf dem Dampfbade verjagt und der Rückstand in 400 bis 500 ccm heißen Wassers gelöst. Die nötigenfalls durch Tierkohle entfärbte Lösung scheidet beim Erkalten das Codäthylinbromäthylat fast frei von Bromkali ab; durch nochmalige Kristallisation aus 2 Teilen heißen Wassers wird die Verbindung leicht in völlig reinem Zustand erhalten. Sie kristallisiert in glanzlosen weichen Nadelchen, die 3 oder 4 Molekule Kristallwasser enthalten — Verlust bei 100° 13,26 pCt, berechnet für 3 H₂O: 11,34 pCt, für 4 H₂O: 14,57 pCt —, im wasserfreien Zustand bei 225° schmelzen und 18,71 pCt Br enthalten, während die Formel C₂₁H₂₈NO₃Br 18,94 pCt Br verlangt. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol ist sie leicht löslich, auch in Aceton und Chloroform unschwer löslich, in Äther unlöslich.

Die beschriebenen Verbindungen lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion, Alkalikarbonate lassen die Lösungen klar, Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Die gebräuchlichen Alkaloidreagentien, wie Pikrinsäure, Jodjodkalium, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure u. a. m., rufen Niederschläge

hervor. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Bromalkylate in der Kälte zunächst farblos auf, nach einiger Zeit rascher bei gelindem Erwärmen, tritt Gelbfärbung ein, und es entweicht Bromwasserstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther, darin bestehend, daß man Morphinalkyläther nach bekannten

Methoden in die quaternären Bromalkylate verwandelt, oder die quaternären Morphinbromalkylate nach bekannten Methoden in die Alkyläther überführt, oder Morphin unter Anwendung von einem Molekul Alkali und zwei oder mehr Molekullen Bromalkyl in die Bromalkylate der Morphinalkyläther überführt.

A. P. 780619 vom 20. Oktober 1904. R. Pschorr (J. D. Riedel).

No. 175796. (R. 22330.) KL. 12p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther.

Zusatz zum Patente 166362 vom 28. Mai 1904.

Vom 20. Juli 1904.

Ausgelegt den 5. Juni 1906. — Erteilt den 3. September 1906.

Durch Patent 166362 ist ein Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther geschützt, welches in der Einwirkung von Bromalkylen auf die Morphinalkyläther bezw. auf die Alkalisalze von Morphinbromalkylaten oder Morphin selbst besteht. Es wurde nun weiter gefunden, daß die Bromalkylate der Morphinalkyläther auch aus den Dialkylsulfatadditionsprodukten der letzteren gewonnen werden können. Die zuerst von Ullmann (Ber. d. chem. Ges. 33 [1900], S. 2470 ff., und 34 [1901] S. 4307 ff.) angegebene Methode der Überführung von Dialkylsulfatadditionsprodukten tertiärer Basen in andere leicht lösliche quaternäre Salze durch Umsetzung mit der wäßrigen Lösung solcher Metallsalze, deren basischer Bestandteil ein leicht lösliches Salz der Alkylschwefelsäure liefert, führt zwar insbesondere beim Morphinmethyläther (Codein) nicht zum Ziele, da die Bromalkylate dieses Alkaloids in wäßriger Lösung nicht ausgesalzen werden, es wurde aber gefunden, daß auch in diesem Falle eine quantitative Gewinnung des quaternären Salzes sich erreichen läßt, wenn man die wäßrige Lösung des Dialkylsulfatadditionsproduktes nach Zusatz eines Brommetallsalzes konzentriert bezw. zur Trockne bringt und mit Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert.

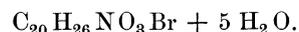
Auch bei dieser Abänderung der Methode von Ullmann dürfte die Umsetzung in der wäßrigen Lösung bereits erfolgen. Es ist indessen nicht erforderlich, erst die wäßrige Lösung herzustellen, da ferner gefunden wurde, daß eine Umsetzung zwischen den quaternären Alkylschwefelsäuren Salzen und den Metallbromiden in der gewünschten Weise auch statt-

findet, wenn man die Lösung der quaternären Alkylschwefelsäuren Salze der Morphinalkyläther in Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln mit den in der Lösung suspendierten Bromiden zusammenbringt bezw. mit oder ohne Anwendung von Druck erhitzt.

Die für die Herstellung der Bromalkylate erforderlichen Dialkylsulfatadditionsprodukte der Morphinalkyläther können mit Leichtigkeit durch Zusammenbringen molekularer Mengen Morphinalkyläther und Dialkylsulfat mit oder ohne ein indifferentes Lösungsmittel oder durch Einwirkung von zwei oder mehr Molekullen Dialkylsulfat auf die alkoholische Lösung von Morphinalkali oder -erdalkali gewonnen werden.

Beispiel 1.

Codeinbromäthylat.



100 g Codein werden in 225 g Chloroform gelöst, die durch das ausgeschiedene Kristallwasser getrübe Lösung mit etwas Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren mit 100 g Diäthylsulfat versetzt. Sobald die alkalische Reaktion des Gemisches verschwunden ist, wird der größere Teil des Chloroforms abdestilliert, zu dem dickflüssigen Rückstand 200 bis 300 cem Äther zugefügt, von dem ausgeschiedenen Sirup abgegossen und letzterer mit Äther nachgewaschen. Das in dem Sirup erhaltene quaternäre Äthylschwefelsäure Salz wird nach kurzem Trocknen in 200 g Wasser gelöst, das gleiche Volumen gesättigter Bromkaliumlösung hinzugegeben und ohne Rücksicht auf die teilweise schon erfolgende Abscheidung des

Bromäthylats auf dem Dampfbade bei mäßiger Wärme eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol, an dessen Stelle auch starker Spiritus oder Methylalkohol verwendet werden kann, ausgekocht, die Lösung von dem anorganischen Rückstand durch Filtration getrennt und durch Konzentrieren zur Kristallisation gebracht. Durch Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser kann das Codeinbromäthylat vollends gereinigt werden. Es besitzt die in der Patentschrift 166362 angegebenen Eigenschaften.

In analoger Weise kann das Morphinäthylätherbromäthylat gewonnen werden; zur Extraktion eignen sich in diesem Falle auch Aceton und Chloroform.

Beispiel 2.

Codeinbrommethylat.



Die Lösung von 317 g Codein in 100 g Chloroform wird, wie in Beispiel 1 angegeben, vom Kristallwasser getrennt und mit 130 g Dimethylsulfat versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter sehr starker Selbsterwärmung, welche man zweckmäßig durch Kühlen mit Wasser mäßigt. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, werden 400 bis 500 g fein gepulvertes Bromkalium (Bromnatrium oder Bromammonium) in die Lösung eingetragen und das Gemisch im geschlossenen Gefäß und unter Erwärmung auf 50 bis 70° mehrere Stunden geschüttelt. Das sich hierbei bildende

Codeinbrommethylat ist in Chloroform nur wenig löslich und wird nach Verjagen des Lösungsmittels durch mehrmalige Kristallisation aus heißem Wasser von dem überschüssigen Brommetallsalz und dem bei der Reaktion entstandenen methylschwefelsauren Kalium bzw. Natrium oder Ammonium getrennt. Die Eigenschaften des so gewonnenen Codeinbrommethylats stimmen mit den im Patent 166362 angegebenen überein.

Das Chloroform kann in diesem Beispiel mit dem gleichen Erfolge auch durch Methylalkohol oder Äthylalkohol sowie durch Aceton ersetzt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des durch Patent 166362 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung der Dialkylsulfatadditionsprodukte der Morphinalkyläther nach Zusatz von Metallbromiden konzentriert oder zur Trockne bringt und alsdann mit Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln extrahiert.
2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylsulfatadditionsprodukte mit Metallbromiden unmittelbar in Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls in der Hitze und unter Druck umsetzt.

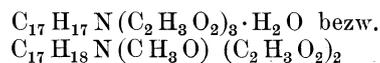
No. 175068. (K. 29608.) Kl. 12 p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen.

Vom 24. Mai 1905.

Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Causse will durch Behandeln von Morphin mit Essigsäureanhydrid, dem Natriumacetat und Zinkpulver zugegeben waren, Triacetylmorphin und unter gleichen Bedingungen aus Codein ein Diacetylcodein erhalten haben (vergl. Jahresbericht der Pharmacie, N. F. Bd. 34 [1899] S. 414 und 417 ff.). Das erstgenannte Produkt soll in wasserhaltigem Zustande bei 155°, wasserfrei bei 158°, das letztere bei 123 bis 124° schmelzen. Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Bestimmung der Acetylgruppen sollen auf die Formeln:



stimmen.

Es wurde nun gefunden, daß beim Behandeln von Morphin und alkylierten Morphinen mit Sulfoessigsäure bzw. einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, welches Sulfoessigsäure zu bilden vermag (vergl. Ber. 38 [1905] 1241), in der Wärme sich Körper bilden, die sich von den von Causse dargestellten obengenannten Verbindungen durch die Schmelz-

punkte und andere physikalische Eigenschaften unterscheiden. Es wurde ferner gefunden, daß diese Reaktion sich auch auf Acyl- und Acylalkylmorphinderivate anwenden läßt und alle diese Körper neue, noch unbekanntere Verbindungen darstellen. Beim Behandeln z. B. von Morphin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei etwa 85° während einiger Zeit entsteht ein Triacetylderivat, das bei 206 bis 208° C, während das Triacetylmorphin von Causse bei 158° schmilzt. Bei entsprechender Behandlung des Codeins entsteht ein diacetyliertes Derivat vom Schmelzpunkt 145 bis 146° C, während das von Causse beschriebene Diacetylcodein bei 123 bis 124° C schmilzt (Journ. de Pharm. et Chimie, 6. série Bd. 9 [1899] S. 378 bis 380).

In gleicher Weise lassen sich andere Alkylmorphine, z. B. Äthylmorphin, durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Wärme in Diacetyl-derivate überführen.

An Stelle der Alkylmorphine lassen sich auch Acylmorphine, wie z. B. α - und β -Mono- oder Diacetylmorphin verwenden. In diesen Fällen ist das Reaktionsprodukt mit dem aus Morphin erhaltenen Triacetylmorphin identisch. Bei Verwendung von Monobenzoylmorphin erhält man ein Monobenzoyldiacetylmorphin, bei Anwendung von Dibenzoylmorphin ein Dibenzoylmonoacetylmorphin usw. Ferner lassen sich an Stelle der Alkylmorphine die Acylalkylmorphine umsetzen, z. B. Acetylcodein oder Benzoylcodein, welche dann Diacetylcodein oder ein Benzoylcodein liefern.

Beispiel 1.

1 kg Morphin wird in ein Gemisch aus 8 l Essigsäureanhydrid und 1 kg Schwefelsäure, das vorher auf 85° erhitzt wurde, eingetragen und einige Zeit bis zur Beendigung der Reaktion bei dieser oder höherer Temperatur erhalten. Das nach den für die Darstellung von Alkaloiden üblichen Methoden isolierte Triacetylprodukt schmilzt bei 206 bis 208° C,

ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Säuren leicht löslich. Mit Salzsäure bildet es ein in Nadeln kristallisierendes Salz, das keinen Schmelzpunkt hat.

Beispiel 2.

1 kg Codein wird in ein Gemisch von 8 l Essigsäureanhydrid und 1 kg Schwefelsäure, welches auf 85° erhitzt war, eingetragen und bei dieser Temperatur einige Zeit digeriert. Das in üblicher Weise isolierte diacetylierte Codeinderivat schmilzt zwischen 145 bis 146° C, das salzsaure Salz kristallisiert in Nadeln. Es ist in Säuren löslich, durch Alkalien wieder ausfällbar, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

Beispiel 3.

1 kg Dibenzoylmorphin wird in ein Gemisch von 8 kg Essigsäureanhydrid und 1 kg Schwefelsäure, die vorher so lange auf 85° C erhitzt war, bis die Schwefelsäurereaktion verschwunden war, eingetragen und eine halbe Stunde bei 85° digeriert. Das wie üblich isolierte und aus Alkohol auskristallisierte Dibenzoyl-acetylmorphin schmilzt bei 166 bis 168° C. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich, in Wasser in der Kälte und in der Wärme fast unlöslich und in Benzol löslich, in Ligroin unlöslich.

Die so erhaltenen neuen Acetyl-derivate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von acetylierten Morphinen, darin bestehend, daß man Morphin, dessen Monoalkyl-, Mono- bzw. Diacyl- oder Alkylacyl-derivate mit Sulfoessigsäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt.

No. 185601. (K. 31950.) KL. 12p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine.

Zusatz zum Patente 175068 vom 24. Mai 1905.

Vom 3. Mai 1906.

Erloschen Juli 1907.

Ausgelegt den 4. Februar 1907. — Erteilt den 22. April 1907.

Im Hauptpatent wurde gezeigt, daß bei Behandlung von Morphin in der Wärme mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und

Schwefelsäure, das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erwärmt worden war, Triacetylmorphin entsteht, und zwar scheint

der dritte Acetylrest an eine Doppelbindung sich angelagert, also C-C-Addition stattgefunden zu haben.

Es wurde nun gefunden, daß Morphin und die im Hauptpatent aufgeführten Derivate nicht nur acetyliert, sondern auch sulfuriert werden, wenn sie mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit der Vorsicht behandelt werden, daß die Temperatur sowohl beim Vermischen des Essigsäureanhydrids mit der Schwefelsäure als auch beim Eintragen der Essigsäureanhydridlösung des Morphins und seiner Derivate in das Gemisch nicht so hoch steigt, daß sich aus der Acetylschwefelsäure Sulfoessigsäure bildet.

Die so z. B. aus Morphin selbst entstandene Diacetylmorphinsulfosäure ist durch Äther aus der Reaktionsmasse ausfällbar. In diesem Zustande ist sie leicht löslich in Wasser, in der Wärme auch in Alkohol, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther pulverig wieder ausgefällt. Dieses Pulver ist jetzt nicht mehr löslich in Wasser oder Alkohol, leicht löslich dagegen in Alkalien. Durch Säuren wird aus dieser alkalischen Lösung die Sulfosäure in feinen, büschelförmig gruppierten Nadelchen wieder abgeschieden. Dieselben schmelzen bei 280° noch nicht.

Die saure Lösung gibt mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, ebenso mit Gerbsäure keine Fällung.

Durch Einführung der Sulfogruppe in ein physiologisch wirksames Molekül wird dieses

im allgemeinen in seiner Giftigkeit stark reduziert. Ein Gleiches ist bei dem Morphin der Fall. Die neuen Körper sollen daher als Morphinersatzmittel therapeutisch Verwendung finden.

Beispiel:

Es wird 1 kg Morphin in 3 l Essigsäureanhydrid gelöst und in diese Lösung eine Mischung von 8 l Essigsäureanhydrid und 500 g Schwefelsäure von 100 pCt mit der Vorsicht eingetragen, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. Zur Isolierung gießt man das Reaktionsprodukt in viel Äther, durch welchen die Diacetylmorphinsulfosäure als weißes Pulver mit den oben angeführten Eigenschaften gefällt wird.

An Stelle von Morphin können dessen Alkyl-, Acyl- oder Alkylacylderivate verwendet werden. Die Isolierung erfolgt stets in gleicher Weise.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 175068 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man, zwecks Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine, Morphin, dessen Monoalkyl-, Mono- bzw. Diacyl- oder Alkylacylderivate mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei so niedrigen Temperaturen behandelt, daß noch keine Sulfosäure gebildet wird.

No. 188055. (K. 32702.) Kl. 12 p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Acetyl-Narkotin.

Vom 3. Mai 1906.

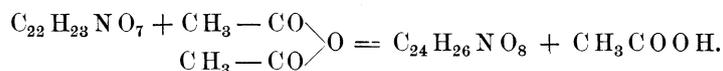
Ausgelegt den 4. April 1907. — Erteilt den 24. Juni 1907.

Nach Beckett und Wright (Journ. of the chem. soc. 29 [1876], S. 170) wird Narkotin von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Es wurde nun gefunden, daß beim Behandeln von Narkotin mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, das

vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erhitzt war, sich ein Essigsäurerest in das Narkotinmolekül einführen läßt.

Die Reaktion scheint analog wie beim Morphin (vergl. Patent 175068, Kl. 12 p) im Sinne folgender Gleichung zu verlaufen:



Berechnet für: $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_8$

C = 63,15 pCt,

H = 5,70 - .

Gefunden:

C = 63,41 pCt,

H = 5,58 - .

Dieses Narkotinderivat soll an Stelle des Narkotins therapeutische Verwendung finden,

vor dem es den Vorzug geringerer Giftigkeit besitzt.

Beispiel:

1 kg Narkotin wird in ein Gemisch von 10 l Essigsäureanhydrid mit 1 l chemisch reiner Schwefelsäure, 100 prozentig, das vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erwärmt war, eingetragen und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei ungefähr 80° digeriert. Durch Äther läßt sich das neue Derivat ausfällen, das in dieser Form in Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Ammoniak in schönen Kristallen zur Abscheidung gebracht werden kann. Diese schmelzen, aus Alkohol umkristallisiert, zwischen 159 bis 161° C. Sie

sind leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien, ebenfalls löslich in Alkohol.

Die saure Lösung gibt mit Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, die wäßrige Lösung des Acetyl-Narkotins, ebenfalls nach dem Ansäuern, mit Gerbsäure eine Fällung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Acetyl-Narkotin, dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Wärme behandelt.

No. 188054. (K. 31951.) KL. 12 p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure.

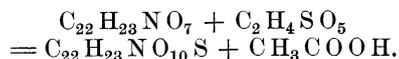
Vom 3. Mai 1906.

Ausgelegt den 4. April 1907. — Erteilt den 24. Juni 1907.

Im Patent 188055 wurde gezeigt, daß sich beim Behandeln von Narkotin mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, welches vorher bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erhitzt war, ein Essigsäurerest in das Narkotinmolekül einführen läßt.

Es wurde nun gefunden, daß beim Behandeln von Narkotin mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, welches mit der Vorsicht hergestellt ist, daß die Temperatur beim Mischen 30° nicht übersteigt, sich eine Narkotinsulfosäure bildet, welche durch Äther aus der Reaktionsmasse ausgefällt werden kann.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}\text{S}$:

S = 6,49 pCt,

Gefunden: 6,7 pCt.

Das neue Derivat ist in Wasser leicht löslich mit saurer Reaktion. Diese Lösung gibt mit den allgemeinen Alkaloidreagentien, wie z. B. Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium, Gerbsäure usw., keine Fällung. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkalien,

ebenfalls in verdünntem Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Äther wieder abgeschieden.

Dieses neue Narkotinderivat soll an Stelle des Narkotins therapeutische Verwendung finden, vor dem es sich durch geringere Giftigkeit auszeichnet.

Beispiel:

1 kg Narkotin wird in ein Gemisch von 10 l Essigsäureanhydrid und 1 l chemisch reiner 100 prozentiger Schwefelsäure, welches mit der Vorsicht hergestellt war, daß die Temperatur nicht über 30° steigt, eingetragen und bis zur Beendigung der Reaktion behandelt. Es ist zweckmäßig, daß auch bei der Reaktion die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach dem Abkühlen läßt sich das neue Narkotinderivat mit trockenem Äther als weißes Pulver ausfällen.

Das Produkt besitzt die oben angegebenen Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 30° nicht übersteigenden Temperaturen behandelt.

No. 187138. (K. 31872.) Kl. 12p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Aponarcein.

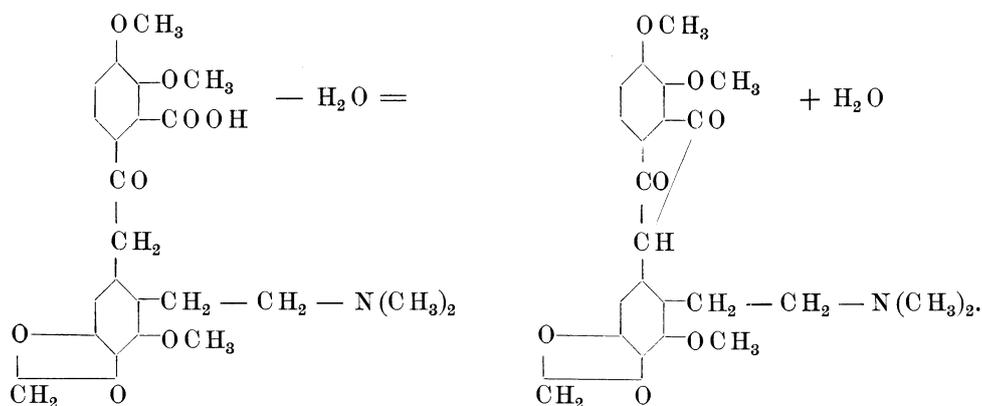
Vom 21. April 1906.

Ausgelegt den 14. März 1907. — Erteilt den 3. Juni 1907.

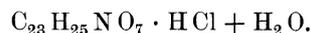
Im Patent 68419, Kl. 12, hat Freund ein Verfahren zur Darstellung von Aponarcein durch Erhitzen von Handelsnarcein mit alkalischen Flüssigkeiten beschrieben, in einer späteren Abhandlung (vergl. Annalen d. Chem. u. Pharm. 277 [1893], S. 22) aber unter Zugrundelegung seiner Formel für das Narcein gezeigt, daß die nach obigem Verfahren dargestellte Natriumverbindung Narceinnatrium sei, da sie beim Zersetzen stets Narcein ergab.

Es wurde gefunden, daß das bewegliche H-Atom der Methylengruppe im Narcein, welches

nach den Verfahren des Patentes 174380 und dessen Zusatz 183589 durch Alkyle ersetzt werden kann, zusammen mit dem Hydroxyl der Karboxylgruppe durch wasserentziehende Mittel, wie anorganische Säuren — z. B. Salzsäure —, anorganische Säurechloride — z. B. Phosphoroxychlorid oder Phosgen —, organische Säurechloride oder Säureanhydride — z. B. Benzoylchlorid oder Acetylchlorid — dem Narceinmolekul entzogen werden kann gemäß folgenden Gleichungen:



Das salzsaure Aponarcein hat folgende Formel:



I. 0,1839 g	geben lufttrocken =	0,3873 CO ₂	und	0,1064 g H ₂ O.
II. 0,1579 g	-	= 0,3345 CO ₂	-	0,0825 g H ₂ O.
III. 0,1918 g	-	= 0,4041 CO ₂	-	0,1013 g H ₂ O.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₅ NO ₇ HCl + H ₂ O	Gefunden		
	I	II	III
C = 57,32 pCt	57,43	57,77	47,46
H = 5,81 pCt	6,42	5,80	5,86.

Beispiel:

1 kg Narcein wird mit 1 kg Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzt. An Stelle von Phosphoroxychlorid kann irgendein anderes der oben angeführten wasserentziehenden Mittel angewandt werden.

Die Isolierung geschieht in allen Fällen durch Einschütten der Reaktionsflüssigkeit in

Äther. Hierdurch scheidet sich das salzsaure Aponarcein ölig ab, das beim Aufnehmen in Eiswasser in langen gelben Nadeln kristallisiert. Das Produkt schmilzt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 144°. Es ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit den allgemeinen Alkaloidreagentien, wie Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, mit Phosphorwolframsäure, Molyb-

dänsäure Fällung, auch mit Gerbsäuren nach dem Ansäuern.

Die freie Base wird aus der Lösung des Salzes durch Alkali freigemacht und in Äther aufgenommen; aus diesem kristallisiert sie in schönen gelben Nadeln, die bei 112 bis 115° schmelzen. Diese sind in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünntem Alkohol, in Äther in kristallisiertem Zustande schwer löslich; in Xylol, Toluol, Benzol, Chloroform, Aceton schon in der Kälte leicht löslich, in Essigäther etwas schwerer und sehr schwer in Ligroin löslich.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Aponarcein wieder in Narcein übergeführt.

Es lassen sich auch Additionsprodukte von der neuen Verbindung darstellen mit Halogen-

alkylen, Alkylsulfaten, -phosphaten usw. Das Dimethylsulfatadditionsprodukt ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in feinen Nadelchen.

Das Aponarcein sowie dessen oben genannte Derivate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aponarcein, dadurch gekennzeichnet, daß man Narcein mit wasserentziehenden Mitteln, wie Mineralsäuren, anorganischen Säurechloriden, organischen Säurechloriden oder -anhydriden, behandelt.

No. 174380. (K. 28888.) KL. 12 p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten.

Vom 8. Februar 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 2. Juli 1906.

Klaus (Ber. 18, S. 1578) will ein Methylnarcein, Schmelzpunkt 175° C, durch Kochen von Narceinmethyljodid mit verdünnter Kalilauge erhalten haben; Freund (Ann. 277, S. 57) konnte diese Verbindung nicht erhalten, bekam vielmehr bei gleichem Arbeiten einen stickstofffreien Körper, die Narceonsäure. Nach der „Revue de Thérapeutique“ 1905, Nr. 1, S. 1, hat Gremy durch Behandeln von Narceinalkali mit Natriumäthylsulfat den Äthylester des Narceins dargestellt, den andererseits Freund (Ann. 277, S. 50) durch Behandeln des Narceins mit alkoholischer Salzsäure erhalten hat.

Es wurde nun gefunden, daß Narcein- und Homonarceinalkalien oder -erdalkalien oder Narcein oder Homonarcein in alkalischer oder erdalkalischer Lösung bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und Diäthylsulfat nicht die entsprechenden Narcein- oder Homonarceinmethyl- und -äthylester bilden, wie nach den obigen Angaben zu erwarten gewesen wäre, sondern daß neue Narcein- und Homonarceinderivate entstehen, welche noch die freie Carboxylgruppe des Narceins oder Homonarceins enthalten und sich daher nach den üblichen Esterifizierungsmethoden, z. B. durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, in die entsprechenden Ester und nach den für die Salzdarstellung üblichen Methoden in Salze überführen lassen.

Beispiel 1.

Man löst 1 kg Narcein in der äquivalenten Menge von Normalnatronlauge auf und versetzt

diese Lösung mit 300 g Dimethylsulfat. Die Reaktion beginnt sofort unter Wärmeentwicklung. Das aus dem entstandenen Narceinderivat erhaltliche salzsaure Salz schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 242°, während das Narceinmethylesterchlorhydrat nach Freund (Ann. 277, S. 48) bei 149° schmilzt.

Beispiel 2.

1 kg des nach Beispiel 1 erhältlichen Methylnarceinderivats wird in 4 l absolutem Äthylalkohol gelöst und mit Salzsäure gesättigt. Das Hydrochlorat des nach bekannter Methode isolierten Esters schmilzt bei 214 bis 216°. Das aus diesem dargestellte Platinsalz schmilzt bei 220° C. Das salzsaure Salz des Esters ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Beispiel 3.

1 kg des Methylderivats wird in 1 l Spiritus gelöst und mit der äquivalenten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt. Beim Versetzen mit Äther kristallisiert das Natriumsalz in Blättchen aus, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther unlöslich sind.

Beispiel 4.

1 kg Narcein wird in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst und mit 450 g Diäthylsulfat behandelt. Die Reaktion tritt sofort

unter Wärmeentwicklung ein. Das salzsaure Salz des Reaktionsproduktes schmilzt rein bei 231° C, während das Narceinäthylesterchlorhydrat bei 206 bis 207° (Freund, Ann. 277, S. 50) schmilzt. Das wie oben dargestellte Äthylesterchlorhydrat schmilzt bei 219° C.

Beispiel 5.

1 kg Homonarcein wird in der äquivalenten Menge Normalnatronlauge gelöst und mit 333 g Dimethylsulfat behandelt. Die Reaktion tritt unter Wärmebildung ein. Das Chlorhydrat des Homonarceinderivats schmilzt rein bei 231 bis 232° C, dessen Platinsalz, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 181 bis 182° C.

Das nach Beispiel 2 dargestellte Chlorhydrat des Methylhomonarceinäthylesters, das in büschelförmig gruppierten Prismen kristallisiert, schmilzt bei 212 bis 214° C. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, in absolutem Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und durch Äther wieder abscheidbar.

Das nach Beispiel 3 dargestellte Natriumsalz kristallisiert in büschelförmig gruppierten Spießeln, ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich, in Äther unlöslich.

Beispiel 6.

1 kg Homonarcein wird in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst und mit 400 g

Diäthylsulfat behandelt. Die Reaktion tritt ebenfalls unter Wärmeentwicklung ein. Das Chlorhydrat dieses Homonarceinderivats schmilzt bei 211° C.

Das wie oben dargestellte Äthylhomonarceinesterchlorhydrat ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich.

Das nach Beispiel 3 hergestellte Natriumsalz kristallisiert in büschelförmig gruppierten Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther.

Sämtliche obengenannten wahren Salze, Alkalisalze und Ester sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Narcein oder Homonarcein in Form ihrer Alkalisalze oder in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien mit Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat behandelt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte nach bekannten Methoden in Salze oder Ester oder die Salze dieser Ester überführt.

No. 183589. (K. 29588.) Kl. 12 p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten.

Zusatz zum Patente 174380 vom 8. Februar 1905.

Vom 20. Mai 1905.

Ausgelegt den 13. Dezember 1906. — Erteilt den 7. März 1907.

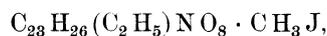
Durch Patent 174380 ist ein Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten geschützt, bei welchem die Alkylierung von Narcein- oder Homonarceinalkalien durch Behandeln mittelst Dialkylsulfaten geschieht.

Es wurde nun gefunden, daß die gleichen Alkylderivate auch erhalten werden können, wenn andere neutrale Alkylierungsmittel, z. B. Jodalkyle, Trimethylphosphat, Methylnitrat usw. angewendet werden.

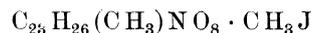
Freund (Ann. 277 [1893] S. 40 bis 42) hat schon Narceinnatrium in alkoholischer Lösung mit Jodalkylen behandelt und die Beobachtung gemacht, daß der dabei verwendete

Alkohol an der Reaktion teilnimmt. So hat Freund z. B. aus

1. Jodmethyl und Narceinnatrium in äthylalkoholischer Lösung folgende Verbindung:



2. Jodmethyl und Narceinnatrium in methylalkoholischer Lösung die Verbindung

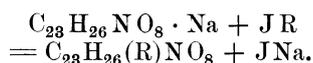


erhalten. Freund arbeitete hierbei mit einem großen Überschuß an Halogenalkyl.

Dagegen erhält man nach dem vorliegen-

den Verfahren bei Behandlung von Narceinnatrium, z. B. mit Jodmethyl, unter Anwendung molekularer Mengen stets Methylnarcein, und zwar ist es hierbei gleichgültig, ob man in methyl-, äthyl- oder amyalkoholischer Lösung arbeitet. Das so erhältliche Methylnarcein ist identisch mit dem im Beispiel 1 des Hauptpatentes beschriebenen Produkt. Der Alkohol nimmt also bei dem vorliegenden Verfahren an der Reaktion nicht teil, vielmehr wird, wie gefunden wurde, nur das eine bewegliche Wasserstoffatom der Methylengruppe des Narceins durch Alkyl ersetzt, während die Karboxylgruppe freibleibt und noch verestert werden kann. Ferner erfolgt hierbei auch keine Addition von Halogenalkyl an den Stickstoff, was beim Arbeiten nach den von Freund innegehaltenen Bedingungen ebenfalls eintritt.

Die Reaktion verläuft demnach bei dem vorliegenden Verfahren im Sinne folgender Gleichung:



Beispiel 1.

Man löst 1 kg Narcein in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge auf und

behandelt diese Lösung auf dem Wasserbade mit 250 g Bromäthyl. Das aus der Reaktionsflüssigkeit isolierte salzsaure Salz des Äthylderivates schmilzt bei 231°.

Beispiel 2.

Man löst 1 kg Narcein in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge auf, versetzt mit 400 g Trimethylphosphat und erwärmt diese Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade. Das salzsaure Salz des isolierten Methylderivates schmilzt bei 243° C.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 174380 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten, darin bestehend, daß man hier an Stelle der Dialkylsulfate andere neutrale Alkylierungsmittel, wie Jodalkyle, Trimethylphosphat oder Methylnitrat, und zwar in molekularen Mengen zu den Narcein- bzw. Homonarceinalkalien, anwendet.

No. 186884. (K. 31859.) Kl. 12p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Alkylnarcein- oder -homonarcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern.

Zusatz zum Patente 174380 vom 8. Februar 1905.*)

Vom 20. April 1906.

Ausgelegt den 7. März 1907. — Erteilt den 27. Mai 1907.

Bei weiterer Bearbeitung der dem Hauptpatent 174380 und dessen Zusatz 183589 zugrunde liegenden Verfahren wurde gefunden, daß die durch Ersatz des einen H-Atoms der Methylengruppe des Narceins durch Alkyle darstellbaren Alkylnarceine und Methylhomonarceine und deren Ester beim Behandeln mit Alkylhalogenen, -sulfaten, -phosphaten oder -nitratn additionelle Verbindungen eingehen.

Es gelingt auch, die gleichen Verbindungen in einer Operation durch Behandeln von Narcein- oder Homonarceinalkalien mit Alkylestern, z. B. mit Dimethylsulfat, zu erhalten. Da deren Karboxylgruppe noch frei ist, so lassen sie sich nach den üblichen Esterifizierungsmethoden,

z. B. durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, in die entsprechenden Alkylnarceiniumester, z. B. Äthylnarceiniumjodäthylatäthylester, überführen.

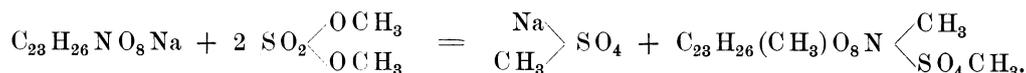
Es ist gleichgültig, ob die Alkylnarceine zuerst addiert und dann esterifiziert werden oder umgekehrt, auch kann man Narcein zuerst addieren, dann Alkylderivate darstellen und diese esterifizieren und umgekehrt.

Freund (Ann. 277 [1893], S. 40) hat schon Narceinnatrium in alkoholischer Lösung mit Jodalkylen behandelt und dabei die Beobachtung gemacht, daß die betreffenden Jodalkyle sich an den Stickstoff addieren, daß aber auch gleichzeitig der zur Lösung benutzte Alkohol

*) Früheres Zusatzpatent 183589.

an der Reaktion teilnimmt. Freund (vergl. S. 41 und 42 l. c.) wandte einen Überschuß von Estern an und erhielt nach seiner Arbeitsweise z. B. bei Behandlung von Narceinnatrium mit Jodäthyl bei Gegenwart von Äthylalkohol einen Körper, der bei 131 bis 132° schmilzt, dagegen bei Behandlung von Narceinnatrium mit Jodäthyl bei Gegenwart von Methylalkohol einen Körper, der bei 203° schmilzt.

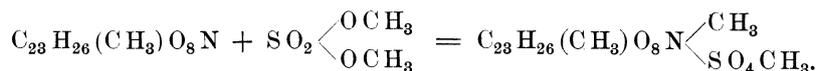
Nach dem vorliegenden Verfahren dagegen erhält man bei Behandlung von äquivalenten Mengen von Narceinalkali und Alkylestern



Derselbe Körper entsteht, wenn das nach Patent 174380, Beispiel 1, und Zusatzpatent 183589, Beispiel 2, erhältliche Methylnarcein

z. B. mit Jodäthyl in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung oder auch ohne Lösungsmittel stets das gleiche Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 177 bis 179°, das auch entsteht bei Behandlung des nach Patent 174380, Beispiel 4, erhältlichen Äthylnarceins mit Jodäthyl mit oder ohne Lösungsmittel.

Bei Behandlung von Narceinalkali mit Dimethylsulfat entsteht das Methylnarceinmethylsulfat-Additionsprodukt nach folgender Gleichung:



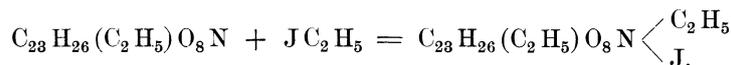
mit Dimethylsulfat behandelt wird, gemäß folgender Gleichung:

Beispiel 1.

Das nach Beispiel 4 des Patentes 174380 darstellbare Äthylnarceinderivat wird mit 3 kg Jodäthyl im Druckgefäß bei 80° 2 Stunden

erhitzt. Das Additionsprodukt, aus Alkohol kristallisiert, schmilzt bei 140 bis 144°.

Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:

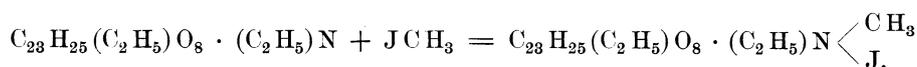


Beispiel 2.

1 kg des nach Beispiel 4 des Patentes 174380 darstellbaren Äthylnarceinäthylesters wird in alkoholischer Lösung mit 1½ l Jodmethyl digeriert. Das aus Alkohol umkristalli-

sierte Additionsprodukt, also ein Äthylnarceinäthylesterjodmethylat, schmilzt bei 184 bis 185°.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



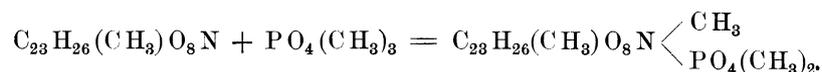
Beispiel 3.

1 kg Narcein wird in Alkohol und einem Molekul Kalilauge gelöst und mit zwei Molekulen Dimethylsulfat bei Wasserbadtemperatur digeriert. Das vom methylschwefelsauren Kali getrennte Additionsprodukt schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, zwischen 184 bis 186°.

Beispiel 4.

1 kg des nach Beispiel 1 des Patentes 174380 darstellbaren Methylnarceins wird in Alkohol gelöst und mit 295 g Trimethylphosphat unter Rückfluß bei Wasserbadtemperatur behandelt.

Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



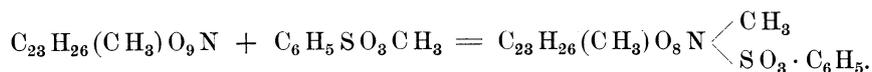
Das aus Alkohol umkristallisierte salzsaure Salz des Additionsproduktes schmilzt unter Zersetzung bei 196°.

Beispiel 5.

1 kg des nach Beispiel 1 des Patentes 174380 darstellbaren Methylnarceins wird in

Alkohol gelöst und mit 360 g Benzolsulfosäuremethylester bei Wasserbadtemperatur behandelt. Das salzsaure Salz des aus Alkohol umkristallisierten Reaktionsproduktes schmilzt bei 136°.

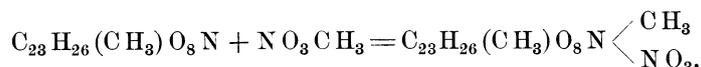
Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Beispiel 6.

1 kg Methylnarcein wird in Alkohol gelöst und mit 162 g Methylnitrat erwärmt. Die Isolierung erfolgt durch Ausfällen mit Äther.

Folgende Gleichung zeigt den Reaktionsverlauf:



An Stelle von Narcein und alkoholischer Kalilauge können auch die freien Narceinalkalien mit oder ohne Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden.

Die erwähnten Verbindungen sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 174380 und dessen Zusatz 183589 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Alkylnarcein- oder -homo-

narcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern entweder Alkylnarceine bzw. Alkylhomonarceine oder Narceinalkalien bzw. Homonarceinalkalien für sich oder in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen, Dialkylsulfaten, Trialkylphosphaten, Alkylnitrat- oder Benzolsulfosäureestern in der Wärme oder in der Kälte behandelt und die so erhaltlichen quaternären Verbindungen esterifiziert oder zunächst die Alkylnarceine und Alkylhomonarceine esterifiziert und dann erst in die zugehörigen quaternären Verbindungen überführt.

No. 175079. (K. 24522.) Kl. 12p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von phthalsauren Salzen des Cotarnins.

Vom 9. Januar 1903.

Ausgelegt den 23. Juli 1903. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Seit einer Reihe von Jahren wird das salzsaure Salz des Cotarnins als Styptikum therapeutisch benutzt. Es wurde nun unter dem Gesichtspunkte, daß auch die Säurekomponente des Cotarninsalzes von Einfluß auf die styptische Wirkung sein kann, eine Reihe neuer Cotarninsalze dargestellt, deren pharmakologische und klinische Prüfung gezeigt hat, daß besonders das phthalsäure Cotarnin sich in hervorragendem Maße als Styptikum eignet, was darauf beruht, daß die Phthalsäure, was bisher unbekannt war, selbst entzündungswidrig und blutstillend wirkt. Infolge dieser den anderen bekannten Salzen gegenüber erhöhten Wirksamkeit genügt bei kapillaren Blutungen, z. B. nach Expression von Akneknoten oder von Furunkeln, schon ein Stäubchen des neuen

Salzes, um die Blutung zu stillen. Nicht weniger prompt war die styptische Wirkung bei Genitalblutungen nach interner Darreichung. Auch hier trat die Wirkung rascher bzw. nach geringeren Dosen ein als bei den anderen Cotarninsalzen.

Die Phthalsäure bildet mit dem Cotarnin verschiedene Salze, nämlich neutrales und saures Salz. Diese Salze sind bisher unbekannt und entstehen nach den bekannten Salzbildungsmethoden der organischen Chemie, z. B. durch direkte Vereinigung von Cotarnin mit der ein- oder mehrfach äquivalenten Menge Phthalsäure oder saurem phthalsaurem Salz in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels oder auch durch Umsetzung von Cotarninsalz mit phthalsaurem Salz.

Beispiel 1.

237 g Cotarninbase werden mit 83 g Phthalsäure innig vermischt und mit einer geringen Menge eines geeigneten Lösungsmittels, wie Wasser oder Methylalkohol, verrührt. Die breiige Masse verflüssigt sich schnell, indem eine Lösung von neutralem phthalsaurem Cotarnin entsteht. Verjagt man das Lösungsmittel, am besten im Vakuum, so wird das Salz als Rückstand gewonnen. Schmelzpunkt etwa 102 bis 105°.

Beispiel 2.

300 g salzsaures Cotarnin werden mit 200 g saurem phthalsaurem Natron und 500 g Alkohol verrührt. Die Umsetzung, welche schon in der Kälte beginnt, wird zweckmäßig durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab. Die alkoholische Lösung erfüllt sich beim Abkühlen alsbald mit schön ausgebildeten Kristallen von saurem phthalsaurem Cotarnin. Das saure phthalsäure Cotarnin läßt sich leicht aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisieren; es stellt hellgelbe Kristalle dar mit einem Schmelzpunkt von etwa 115°.

Das neutrale Salz hat Neigung, beim Umkristallisieren, z. B. aus Alkohol, in saures Salz und freie Base zu zerfallen.

Das neutrale Salz ist in vielen Lösungsmitteln, z. B. Wasser, wesentlich leichter löslich als das saure. Letzteres ist in etwa 50 Teilen, ersteres in weniger als 1 Teil Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich.

Die Schmelzpunkte beider Salze sind abhängig von der Art des Erhitzens, sie sind nicht scharf, da sich die Salze, besonders das neutrale, beim Erhitzen langsam zersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von phthalsauren Salzen des Cotarnins, dadurch gekennzeichnet, daß man nach den für die Darstellung von Salzen üblichen Verfahren Cotarnin und Phthalsäure für sich oder als Salze miteinander zur Umsetzung bringt.

Fr. P. 13889 vom 22. Juni 1903. A. P. 742532.

No. 180395. (M. 26918.) KL. 12p. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von saurem und neutralem Cotarninphthalat.

Zusatz zum Patente 175079 vom 9. Januar 1903.

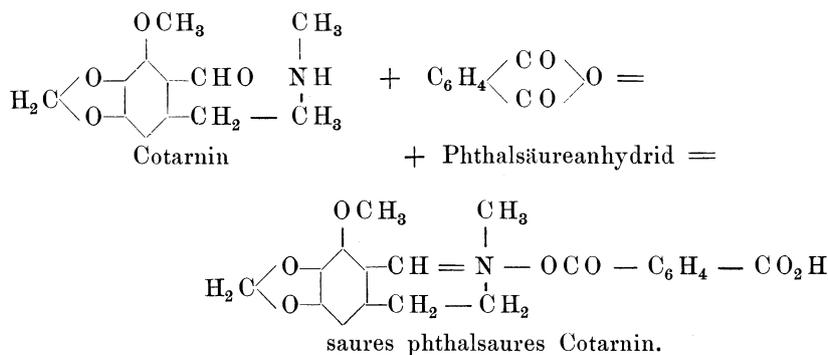
Vom 11. Februar 1905.

Ausgelegt den 24. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Durch das Patent 175079 ist ein Verfahren zur Darstellung von neutralem und saurem Cotarninphthalat durch Zusammenbringen der berechneten Mengen Cotarnin und Phthalsäure geschützt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu denselben Salzen auch durch Einwirkung von

Phthalsäureanhydrid auf Cotarnin gelangen kann. Die Möglichkeit der Benutzung des Anhydrids beruht darauf, daß das Cotarnin im Gegensatz zu anderen Alkaloiden seine Salze unter Wassertritt bildet, wodurch das Anhydrid in Säure übergeht, wie dies aus folgender Umsetzungs-gleichung zu ersehen ist:



Darstellung des neuen Phthalats.

474 Teile Cotarnin und 148 Teile fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden mit absolutem Äther überschichtet und so lange verührt oder geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser leicht und vollkommen löslich ist. Das Produkt wird alsdann abfiltriert und im Vakuum von anhaftendem Äther befreit.

Darstellung des sauren Phthalats.

148 Teile fein gepulvertes Phthalsäureanhydrid werden mit absolutem Äther überschichtet und dann unter beständigem Rühren

oder Schütteln portionsweise in dem Maße, als die Umsetzung erfolgt, 237 Teile Cotarnin eingetragen. Sobald eine Probe in Wasser beim Erwärmen klar löslich ist, wird das Produkt abfiltriert.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 175079 geschützten Verfahrens zur Darstellung von phthalsäuren Salzen des Cotarnins, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der Phthalsäure die entsprechende Menge Phthalsäureanhydrid zur Anwendung bringt.

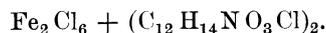
No. 161400. (V. 5317.) KL. 12 p. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung eines Doppelsalzes aus Eisenchlorid und salzsaurem Cotarnin.

Vom 3. Dezember 1903.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

In der Literatur sind bereits Doppelsalze von Metallsalzen und salzsaurem Cotarnin, wie chlorquecksilbersalzsaures Cotarnin, chlorplatin-salzsaures Cotarnin und das Chlorgolddoppelsalz beschrieben. (Gmelin-Kraut, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Band 4, 2. Abt., 1866, S. 1068.) An gleicher Stelle wird von Blyth darauf hingewiesen, daß Eisenoxysalze durch Cotarnin nicht gefärbt werden. Es wurde nun gefunden, daß das Eisenchlorid im hohen Grade befähigt ist, mit dem salzsauren Cotarnin ein sehr gut kristallisiertes Doppelsalz zu bilden, das als eine Verbindung von 1 Mol. Eisenchlorid und 2 Mol. salzsaurem Cotarnin anzusprechen ist und dem nachstehende Formel zukommt:

**Beispiel:**

Zur Darstellung löst man 285 g Cotarnin mit Hilfe von 360 g 25 prozentiger Salzsäure in 2,5 kg absolutem Alkohol. Sodann verdünnt man 675 g Eisenchloridlösung vom spezifischen Gewicht 1,280 mit 2,5 kg absolutem Alkohol. Beide Lösungen werden gemischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt in feinen, orangefarbenen Blättchen ab, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu derben, rubinroten Kristallgebilden zusammensintern. Das Doppelsalz wird von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol-Äther gewaschen und getrocknet. Das Präparat schmilzt bei 104 bis 105° und hat einen Eisengehalt von

Berechnet:	Gefunden:
Fe 13,40 pCt.	1. 13,466 pCt, 2. 13,478 pCt.

In Wasser wie verdünntem Alkohol löst es sich leicht, schwerer in absolutem Alkohol. In Äther ist es fast unlöslich. Erhitzt man die wäßrige Lösung 1 bis 2 Minuten auf Siedetemperatur, so zersetzt sich das Präparat. Es fällt ein rostbrauner Niederschlag aus, der offenbar aus einem gechlorten Cotarnin besteht, während das Eisenchlorid in Eisenoxychlorid umgesetzt wird.

An Stelle des Alkohols kann man ein anderes zweckentsprechendes Lösungsmittel verwenden, indem man z. B. kristallisiertes Eisenchlorid mit Cotarninchlorid im Vakuum unter Vermeidung höherer Temperatur zur Trockne bringt. Das Kristallwasser vertritt hier die Stelle des Lösungsmittels. Das Präparat soll infolge seiner ausgezeichneten blutstillenden Wirkung therapeutische Verwendung finden; für diesen Effekt ergänzen sich beide Komponenten in hervorragender Weise. Die Blutstillung tritt beim Cotarnin infolge der Einwirkung auf die Gefäßnerven ein, während diese Eigenschaft beim Eisenchlorid durch Coagulation des Blutes bedingt wird. Die Wirkung des Cotarnins ist demzufolge nur eine vorübergehende, und da ferner die ausschließliche Anwendung von Eisenchlorid Nachteile, wie Ätzwirkung und starke Gelbfärbung hat, zeigt das Doppelsalz infolge seines nur schwach sauren Charakters die Wirkung beider Komponenten ohne ihre Nachteile.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines Doppelsalzes aus Eisenchlorid und salzsaurem Cotarnin, darin bestehend, daß man 1 Mol. Eisenchlorid auf 2 Mol. salzsaures Cotarnin bei gewöhn-

licher Temperatur in Gegenwart eines Lösungsmittels einwirken läßt.

A. P. 802835 vom 23. Oktober 1904.

No. 181510. (F. 20744.) Kl. 12 p. DR. MARTIN FREUND IN FRANKFURT A/M.

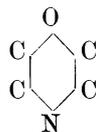
Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains.

Vom 7. Oktober 1905.

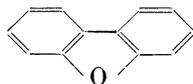
Erloschen Juli 1907.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 14. Januar 1907.

Von den drei Sauerstoffatomen des Thebains sind zwei als Methoxygruppen enthalten. Über die Bindungsart der dritten herrscht noch Unklarheit. Bis vor kurzem wurde angenommen, daß dieses dritte Sauerstoffatom einem Oxazining



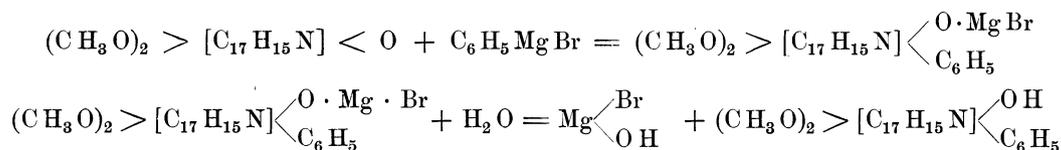
angehöre, während in neuester Zeit die Ansicht vorherrscht, daß es ähnlich wie im Diphenyloxyd



gebunden sei. Jedenfalls ist die Art der Bindung mit derjenigen des Sauerstoffs im Äthylenoxyd nicht zu vergleichen.

Es ist daher überraschend, daß, wie gefunden wurde, das Thebain in ähnlicher Weise wie Äthylenoxyd mit Grignardlösungen zu reagieren vermag (vergl. Compt. rend. Bd. 136, 1903, S. 1261, Abs. 5 und 6). Bringt man das Alkaloid mit magnesiummetallorganischen Verbindungen zusammen, so lagern sich letztere an das dritte Sauerstoffatom an.

Hierbei werden Zwischenprodukte gebildet, welche beim Zersetzen mit Wasser neue Basen liefern. Bei Anwendung einer aus Brombenzol, Magnesium und Äther bereiteten Lösung verläuft die Reaktion beispielsweise folgendermaßen:



Ebenso wie die magnesiumorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe reagieren Grignardlösungen, welche mittelst Halogenalkyl bzw. Halogenaralkyl bereit sind. Dieses Verhalten des Thebains ist um so merkwürdiger als Morphin und Codein, welche das dritte Sauerstoffatom ebenso wie Thebain gebunden enthalten, mit Grignardlösungen nicht reagieren.

Die neuen Verbindungen, welche gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzen, sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

Beispiel 1.

Um eine möglichst quantitative Umsetzung des Alkaloids zu erzielen, arbeitet man zweckmäßig mit einem Überschuß der magnesium-

metallorganischen Verbindung. 50 g Brombenzol werden mit 8 g Magnesium und etwa 400 ccm absolutem Äther zur Reaktion gebracht und in die erhaltene Lösung 50 g gepulvertes Thebain portionsweise unter Verühren eingetragen. Die Hauptmenge des neuen Produktes ist in dem halbfesten Bodensatz enthalten, von welchem die ätherische Lösung abgegossen wird. Diese schüttelt man mit verdünnter Säure, am besten Essigsäure, durch und fügt die abgetrennte Lösung zum Bodensatz, den man zuvor mit Wasser zersetzt hat, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Aus dieser läßt sich die neue Base in Form ihrer Salze auf verschiedenen Wegen leicht erhalten; entweder fällt man durch Jodkalium unmittelbar das schwer lösliche und gut kristallisierende Jodhydrat ($\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{HJ}$), vom

Schmelzpunkt 230 bis 232°) aus, oder man übersättigt zunächst mit Ammoniak, filtriert, extrahiert den Niederschlag mit starkem Alkohol, filtriert nochmals und scheidet aus dem eingegengten Filtrat durch alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat ab ($C_{25}H_{27}NO_3 \cdot HCl + C_2H_6O$, vom Schmelzpunkt 145 bis 147°). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt liefert, mit Ammoniak zersetzt, die freie Base $C_{25}H_{27}NO_3$, welche in fast allen organischen Solventien leicht löslich ist und aus wenig Alkohol in Säulen vom Schmelzpunkt 62 bis 65° erhalten wird. Sie ist in Alkali löslich; das Natriumsalz kann leicht kristallisiert erhalten werden.

Das Bromhydrat, aus Wasser kristallisiert, bildet Tafeln, die bei 190 bis 195° aufschäumen.

Beispiel 2.

Trägt man Thebain (6,2 Teile) in eine aus Benzylchlorid (10,12 Teile), Magnesium

(2 Teile) und Äther (50 Teile) bereitete Lösung, so löst sich beim Digerieren fast alles auf. Man zersetzt mit Wasser, fügt dann Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,1) hinzu, trennt die salzsaure Schicht vom Äther, fällt durch Ammoniak die neue Base und schüttelt diese in Äther. Beim Verdunsten bleibt dieselbe ölig zurück; durch nochmaliges Aufnehmen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wird sie als fast weißes Pulver erhalten. In reinem Zustande ist sie in verdünntem Alkali mit gelblicher Farbe löslich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains, darin bestehend, daß man auf Thebain magnesiummetallorganische Verbindungen in ätherischer Lösung einwirken läßt und die so erhältlichen Zwischenprodukte mit Wasser zersetzt.

PATENTANMELDUNG F. 21847. KL. 12 p. DR. MARTIN FREUND IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten aus den Alkaloiden der Morphingruppe.

Vom 2. Juni 1906.

Zurückgezogen Mai 1907.

Ausgelegt den 24. Januar 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten von Alkaloiden der Morphingruppe,

darin bestehend, daß man Morphin, dessen Alkyläther oder Thebain mit Wasserstoffsperoxyd behandelt.

No. 179212. (F. 19493.) KL. 12 p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

(Eingereicht von Dr. M. Freund.)

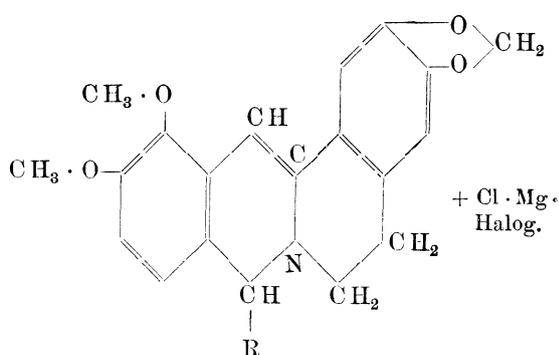
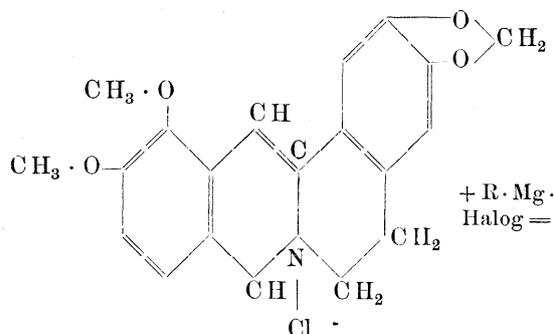
Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins.

Vom 10. November 1904.

Ausgelegt den 23. Juli 1906. — Erteilt den 10. November 1906.

Es wurde gefunden, daß die Salze des Berberins beim Zusammenbringen mit magnesiummetallorganischen Verbindungen, bereitet aus Halogenkohlenwasserstoffen, Magnesium und Äther, unter Bildung neuer Basen reagieren.

Unter Zugrundelegung der von Gadam er für die Berberinsalze aufgestellten Formel vollzieht sich z. B. bei Anwendung des Chlorids die Reaktion anscheinend in folgender Weise:



Dieser Auffassung zufolge wären die erhaltenen Substanzen als Derivate des Dihydroberberins aufzufassen. Die Reaktion würde demnach ähnlich verlaufen wie die bekannte Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Cotarnin und dessen Chlorhydrat (vergl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 36 [1903] S. 4258 und 37 [1904] S. 3334 unten). An Stelle des Chlorhydrats können auch andere Salze des Berberins, wie z. B. das Bromid, Jodid, Cyanid, Sulfat, Nitrat, in Anwendung gebracht werden. Die neuen Verbindungen sind wohl charakterisierte gelbe Basen, welche gut kristallisierte gelbgefärbte Salze liefern. Die Lösungen derselben werden durch Ammoniak, Soda und Alkalien gefällt. Die Substanzen sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

Benzylidihydroberberin.

a) Darstellung aus Berberinchlorid.

Um eine möglichst gute Umsetzung des Alkaloides zu bewirken, wird mit einem Überschuß der metallorganischen Verbindung gearbeitet. Zur Bereitung derselben werden 2 Gewichtsteile Mg mit 10 Gewichtsteilen Benzylchlorid, verdünnt mit etwa 75 Teilen abs. Äther, zur Lösung gebracht und zu 15 Teilen Berberinchlorhydrat (in abs. Äther suspendiert) zugegeben. Die eintretende Reaktion wird durch kurzes Digerieren unterstützt und zu Ende geführt, worauf das gesamte Reaktionsgemisch erst mit Wasser und dann mit verdünnter HCl versetzt wird. Die wäßrig-salzsäure Lösung enthält die neue Base in Form des chlorwasserstoffsäuren Salzes und wird vom Äther getrennt. Durch Übersättigen mit Ammoniak fällt die freie Benzylbase aus, welche zum Zwecke der Reinigung in Alkohol und Eisessig in der Wärme gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von konz. Ammoniak in Form kleiner rhombischer Blättchen vom Schmelzpunkt 161 bis 162° erhalten werden kann. Das Chlorhydrat der Base bildet Kristalle vom Schmelzpunkt 165 bis 166°.

b) Darstellung aus Berberincyanid.

Das erforderliche Berberincyanid wurde durch Fällen einer Lösung des Chlorides in heißem Wasser mit Cyankalium dargestellt. Man digeriert das getrocknete Cyanid mit der

Grignardlösung so lange, bis die anfänglich braune Farbe der Suspension in hellgelb umgeschlagen ist. Dann wird Wasser und Salzsäure hinzugegeben und die salzsaure, vom Äther getrennte Schicht einige Zeit gekocht, bis kein Geruch nach Blausäure mehr auftritt. Die neue Base fällt man alsdann durch Übersättigen mit Ammoniak.

Phenylidihydroberberin.

Arbeitet man in ganz analoger Weise unter Anwendung von Brombenzol, so erhält man beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser Phenylidihydroberberin in Form des schwer löslichen Bromhydrates, aus welchem die freie Base nach den üblichen Methoden abgeschieden wird, bräunlichgelbe, zugespitzte Täfelchen. Schmelzpunkt 194 bis 195°.

Methylidihydroberberin.

Digiert man Berberinchlorhydrat einige Stunden mit einer aus Jodmethyl, Magnesium und Äther bereiteten Lösung, so scheidet sich beim Zersetzen mit Wasser die Methylbase in Form ihres schwer löslichen Jodhydrats (hellgelbe Blättchen, Schmelzpunkt 249°) aus. Die freie Base bildet gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 134°.

Äthylidihydroberberin,

in analoger Weise dargestellt, bildet flache Blättchen, Schmelzpunkt 164 bis 165°. Das in Wasser schwer lösliche Jodhydrat zersetzt sich gegen 223°.

Propylidihydroberberin,

kristallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 132°; das Jodhydrat zersetzt sich gegen 207°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins durch Behandlung der Salze desselben mit magnesiummetallorganischen Verbindungen.

PATENTANMELDUNG F. 20430. KL. 12 p.
DR. MARTIN FREUND IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von α -Alkyltetrahydroberberin.

Vom 21. Juli 1904.

Zurückgezogen Oktober 1906.

Ausgelegt den 5. Juli 1906.

Patent-Anspruch:
Verfahren zur Darstellung von α -Alkyltetrahydroberberin, darin bestehend, daß man

die entsprechenden α -alkylsubstituierten Derivate reduziert.

No. 175590. (V. 5638.) KL. 12 p. DR. ERNST VAHLEN IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkornes.

Vom 10. August 1904.

Ausgelegt den 5. April 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Es hat begreiflicherweise nicht an Bemühungen gefehlt, dem Mutterkorn (*secale cornutum*), einer in toxikologischer Hinsicht so interessanten Droge, die als Arzneimittel seit bald hundert Jahren eine hervorragende Rolle spielt, die wirksamen Bestandteile in mehr oder weniger reinem Zustande zu entziehen. Dabei hat man in erster Linie diejenige Substanz ins Auge gefaßt, auf deren Anwesenheit die therapeutisch wichtigste Eigenschaft des Mutterkornes, nämlich die Fähigkeit, die Gebärmutter zu Kontraktionen anzuregen, beruht. Diese auf die Gebärmutter wirksame Substanz (bezw. Substanzen) ist angeblich in einer großen Zahl verschieden dargestellter Mutterkornextrakte in konzentrierterer Form als in der Droge enthalten. Ob und in welchem Grade dies für die einzelnen hierher gehörigen Präparate zutrifft, darüber bestehen mannigfache Meinungsunterschiede. Als unzweifelhaft sicher kann allein die Tatsache bezeichnet werden, daß keines dieser pharmazeutischen Präparate als ein chemisch reiner Stoff angesehen werden darf. Dasselbe gilt aber auch von jenen Substanzen, die im Verlaufe streng wissenschaftlicher pharmakologischer Experimentaluntersuchungen aufgefunden und mit bestimmten Wirkungen dieser Droge in Zusammenhang gebracht worden sind. Für keine dieser Substanzen ist ein überzeugender Beweis ihrer chemischen Individualität geliefert worden.

Es ist nun gelungen, aus dem Mutterkorn einen schön kristallisierenden Stoff darzustellen, der alle Eigenschaften chemischer Einheitlichkeit darbietet und imstande ist, die trüchtige Gebärmutter zu Kontraktionen anzuregen. Im folgenden werden Eigenschaften und Darstellung dieses Clavin genannten Stoffes beschrieben.

Beispiel:

Zur Gewinnung des Clavins bedient man sich eines wäßrigen Mutterkornauszuges. Dieser wird mit gesättigter Barytlösung gefällt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absitzenlassen wird abfiltriert, das Filtrat nach Entfernung des Baryts mit Kohlensäure zum Sirup eingedampft und mit heißem absoluten Alkohol, etwa 500 ccm auf so viel Extrakt, als man aus 500 g Mutterkorn erhält, extrahiert. Die alkoholische Lösung wird vorsichtig bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die Kristalle werden abgesogen und aus Weingeist umkristallisiert. Die Ausbeute an Clavin schwankt natürlich je nach der Qualität des Mutterkornes, beträgt aber stets mehrere Gramme für das Kilo.

Das Clavin ist eine stickstoffhaltige, in Wasser leicht lösliche Substanz. Eine wäßrige Clavinlösung reagiert neutral und wird weder durch Ätzalkalien noch durch kohlen saure Alkalien gefällt. In absolutem Alkohol ist das Clavin in der Kälte gar nicht, in der Hitze sehr wenig löslich. Weingeist löst das Clavin um so leichter, je verdünnter er ist. Aus Weingeist von 75 Vol.-Prozent kristallisiert das Clavin in farblosen Nadeln.

In Äther, Essigäther, Petroläther ist es unlöslich.

Das Clavin bewirkt, trächtigen Tieren injiziert, heftige Uteruskontraktionen.

Alle bisher aus dem Mutterkorn dargestellten und mit den physiologischen Wirkungen dieser Droge in Beziehung gebrachten Stoffe sind keine chemischen Individuen.

1. Sphaecelinsäure [Kobert, Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak., Bd. XVIII (1884) 327] ist eine amorphe, in Wasser unlösliche,

stickstofffreie Säure. Sie wird dem Mutterkorn, das zuvor mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zuletzt mit Äther extrahiert worden war, mit absolutem Alkohol entzogen. Die alkoholische Lösung wird nach Entfernen des Farbstoffs eingedampft, der Rückstand in Natriumkarbonat gelöst und darauf die Sphacelinsäure durch Salzsäure ausgeschieden.

2. Chrysotoxin und Sphacelotoxin [Jacobj, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmak., Bd. XXXIX (1897), 85] sind gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Harze, die die bekannte Uteruswirkung des Mutterkorns besitzen. Außer diesen Stoffen fand Jacobj einen gleichfalls wirksamen, stickstoffhaltigen Körper von im großen und ganzen ähnlichen Eigenschaften wie jene stickstofffreien Harze. Jacobj bezeichnet diesen stickstoffhaltigen Körper als Secalintoxin und betrachtet ihn als eine Verbindung des wirksamen stickstofffreien Sphacelotoxins mit einer von ihm als unwirksam erkannten Base, dem Secalin. Das Spasmotin ist die wasserlösliche Verbindung des Chrysotoxins mit Natrium. Die Darstellung der genannten Substanzen beruht auf ihrer Löslichkeit in Äther und ihrer Unlöslichkeit in Petroläther. Sie werden dem mittelst Petroläther entfetteten Mutterkorn durch Äther entzogen und aus der ätherischen Lösung durch fraktionierte Fällung mit Petroläther gewonnen.

3. Ergotinsäure [Kobert, Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmak., Bd. XVIII (1884) 316] ist eine amorphe, stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Säure, deren Darstellung aus Mutterkorn auf der Fällbarkeit durch ammoniakalischen Bleiessig beruht. Zur Gewinnung dieser Säure wird Mutterkorn, das zuvor mit Äther, dann mit Alkohol (beide etwas angesäuert) extrahiert worden war, mit Wasser ausgezogen. Der Wasserauszug wird erst mit neutralem Bleiacetat ausgefällt und aus dem Filtrat die Ergotinsäure mit Ammoniak und Bleiessig niedergeschlagen.

4. Ecbolin und Ergotin Wenzell [cf. Kobert, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmak., Bd. XVIII (1884) 359] sind amorphe basische Stoffe, die aus konzentrierten wäßrigen Mutterkornauszügen nach Fällung mit neutralem

Bleiacetat, im Filtrat mit Sublimat (Ecbolin) bzw. mit Phosphormolybdäusäure (Ergotin) ausgeschieden wurden.

5. Ergotinin Tanret [vergl. Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie von J. W. Brühl, VI. Teil, 424], ein in Wasser kaum lösliches Alkaloid wurde in der Weise gewonnen, daß Mutterkorn mit 95 prozentigem Alkohol extrahiert, der Alkohol nach Zusatz von Natron bis zur schwach alkalischen Reaktion abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der ätherischen Lösung wurde das Alkaloid durch weinsäurehaltiges Wasser entzogen, dann mit Kaliumkarbonat wieder frei gemacht und in Äther aufgenommen.

6. Cornutin [Kobert, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak., Bd. XVIII (1884) 358]. Die Darstellung dieses Alkaloids beruht auf seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und auf seiner Eigenschaft, sich aus den alkalischen wäßrigen Lösungen mit Essigäther ausschütteln zu lassen. Zur Gewinnung des Cornutins wird Mutterkorn mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, dieser Auszug nach Abstumpfung der Säure eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Der nach Verdampfen der alkoholischen Lösung gewonnene Rückstand wird mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteils des Mutterkorns, dadurch gekennzeichnet, daß man den wäßrigen Mutterkornauszug mit Bariumhydroxyd behandelt, den entstehenden Niederschlag abfiltriert, aus dem Filtrat das Bariumhydroxyd in üblicher Weise abscheidet, nach Eindampfen den sirupartigen Rückstand mit heißem absoluten Alkohol behandelt und schließlich die alkoholische Lösung zur Kristallisation bringt.

Bezüglich näherer Angaben über das Clavin vergl. E. Vahlen, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 55, 131. Neuere Arbeiten über die Mutterkornalkaloide liegen vor von Barger und Dale, die es wahrscheinlich machen, daß in dem Clavin Vahlens nur ein Gemisch von Leucin und Asparaginsäure vorliegt (Biochem. Journ. II, S. 240).

No. 175591. (V. 6068.) KL. 12 p. DR. ERNST VAHLEN IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkornes.

Zusatz zum Patente 175590 vom 10. August 1904.

Vom 15. Dezember 1904.

Ausgelegt den 5. April 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Durch Patent 175590 ist ein Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkornes geschützt, welches darin besteht, daß man wäßrigen Mutterkornauszug mit Bariumhydroxyd fällt, den Niederschlag abfiltriert, aus dem Filtrat das Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und die wäßrige Lösung bis zur Sirupdicke eindampft, worauf der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug zur Kristallisation gebracht wird. Es wurde nun weiter gefunden, daß dieses Verfahren unter Weglassung der Barytfällung vereinfacht werden kann, indem man Weingeist von bestimmter Konzentration (75 pCt) in der Siedehitze auf den trockenen Rückstand eines wäßrigen Mutterkornauszuges einwirken läßt.

Beispiel:

Man dampft einen wäßrigen Mutterkornauszug zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit siedendem Weingeist von 75 Vol.-Prozent. Behandelt man in dieser Weise z. B. so viel Mutterkornextrakt, als man durch Verdampfen von 500 g des officinellen extractum

fluidum secalis cornuti erhält, mit 500 ccm siedendem Weingeist von 75 Vol.-Prozent und filtriert heiß, so scheidet sich schon beim Abkühlen des Filtrates der wasserlösliche, stickstoffhaltige Bestandteil des Mutterkornes (Clavin) in Kristallen aus, die abgesogen und durch Umkristallisieren gereinigt werden können. Eine weitere Menge des kristallisierten Körpers erhält man durch Einengen des weingeistigen Filtrates. Die Ausbeute an der Verbindung schwankt natürlich je nach der Qualität des angewendeten Mutterkornes, beträgt aber durchschnittlich mehrere Gramme für das Kilo.

Patent-Anspruch:

Das durch Patent 175590 geschützte Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, kristallisierten, stickstoffhaltigen Bestandteiles des Mutterkornes, dahin abgeändert, daß man zur Extraktion des sirupartigen Eindampfungsrückstandes des wäßrigen Mutterkornauszuges einen Weingeist von ungefähr 75 Vol.-Prozent verwendet, zum Zwecke, die vorgängige Behandlung des wäßrigen Auszuges mit Bariumhydroxyd zu ersparen.

PATENTANMELDUNG M. 29772. KL. 12 p. DR. WILHELM MAJERT IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin.

Vom 15. Juni 1906.

Zurückgezogen Februar 1907.

Ausgelegt den 12. November 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin, daß man l-Ecgonin mit einer alkoholischen Lösung von mindestens 3 Molekulan eines

Alkalialkoholats bzw. 1 1/2 Molekulan eines Erdalkalialkoholats unter Druck auf höhere Temperatur erhitzt.

No. 173775. (S. 19202.) KL. 12p. DR. F. W. SEMMLER IN GREIFSWALD.

Verfahren zur Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon.

Vom 20. Februar 1904.

Ausgelegt den 19. März 1906. — Erteilt den 18. Juli 1906.

Das Verfahren bezieht sich auf die Darstellung einer neuen Base, die hauptsächlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung medizinischer Präparate Verwendung finden soll.

Versuche haben ergeben, daß sich aus dem Pulegonhydroxylamin ($C_{10}H_{19}NO_2$), dem Anlagerungsprodukt von Pulegon und Hydroxylamin durch Salzsäure, Wasser abspalten läßt unter Verkuppelung der NH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom.

Beispiel:

7 g Pulegonhydroxylamin werden mit etwa 14 g konzentrierter Salzsäure auf 100° erwärmt und kurze Zeit bei dieser Temperatur gelassen; darauf wird mit Wasser verdünnt und aus der salzsauren Lösung die Base $C_{10}H_{17}NO$, das Anhydropulegonhydroxylamin, in Freiheit gesetzt und durch das Pikrat gereinigt, Siedepunkt 8 mm bei 91°. Ausbeute etwa 4 g.

Das α -Anhydropulegonhydroxylamin lagert sehr leicht vier Wasserstoffatome an. Die hierbei entstehende Tetrahydrobase $C_{10}H_{21}ON$ gibt in Benzollösung mit äquimolekularen Mengen Phenylsenfölen einen charakteristischen Thioharnstoff $C_{17}H_{26}ON_2S$, der eine kristallinische Masse bildet. Schmelzpunkt 132° aus Benzol. Erhitzt man etwas über 132°, so findet Gasentwicklung statt und der Körper schmilzt

jetzt erst bei ungefähr 170°. Äquimolekulare Mengen der α -Anhydrobase $C_{10}H_{17}ON$ und Benzaldehyd ergeben in ätherischer Lösung unter guter Kühlung in eine Natriumalkoholatlösung gegossen unter Wasseraustritt Monobenzyliden- α -Anhydropulegonhydroxylamin $C_6H_5CH:C_{10}H_{15}ON$. Es bildet aus Äther Nadeln Schmelzpunkt 105 bis 106°. Pikrat $C_{23}H_{24}O_8N_4$ Schmelzpunkt = 125 bis 126°.

Man hat bereits eine Base durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Pulegonhydroxylamin dargestellt. Man erhält aber hierbei nicht die vorliegende Base, sondern infolge der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure, die mit der bei vorliegendem Verfahren angewendeten Salzsäure nicht äquivalent ist, ein Reduktionsprodukt des Pulegonhydroxylamins der Formel $C_{10}H_{19}NO$.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer Base der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon, darin bestehend, daß Pulegonhydroxylamin mit Salzsäure, eventuell unter Erwärmen, behandelt wird.

Die Verbindung ist unter die Alkaloide eingereiht, weil sie in ihren Eigenschaften und ihrer mutmaßlichen Konstitution Analogien mit Tropinon aufweist. Vergl. F. W. Semmler, Ber. 37, 950.

No. 166310. (M. 26986.) KL. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins.

Vom 24. Februar 1905.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Bekanntlich haben fast alle Eserinsalze die unangenehme Eigenschaft, sich in wäßriger Lösung in wenigen Tagen rot zu färben. Es ist nun gelungen, ein Salz aufzufinden, welches diese Verfärbung nicht zeigt. Es ist dies das schweflige Säure Eserin, dessen wäßrige Lösung wochenlang farblos bleibt. Die Wirkung dieses Salzes ist nach Versuchen am Kaninchen bei gleicher Dosierung dieselbe wie die des Sulfates. Man stellt das Salz dar, indem man Eserin in neutraler, wäßriger, alkoholischer oder einer ähnlichen Lösung mit schwefliger Säure behandelt, die Lösung eindampft und den erkalteten Rückstand pulvert.

Beispiel 1.

Eserin wird in Äther gelöst und daraus mit der berechneten Menge frisch destillierter, wäßriger, schwefliger Säure ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird eingedampft und der hinterbleibende Rückstand nach dem Erkalten gepulvert. Das Eserinsulfid ist ein weißes, scheinbar amorphes Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist leicht löst. 0,5 g Eserinsulfid verbrauchen 21 ccm $1/10$ Jodlösung, woraus sich ein Gehalt von 13,4 pCt an schwefliger Säure berechnet, während die Formel $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_3$ 13 pCt verlangt.

Beispiel 2.

Fein gepulvertes Eserin wird mit frisch destillierter, schwefliger Säure neutralisiert und die so entstandene wäßrige Lösung wie vorher weiter behandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines sich nicht

verfärbenden Salzes des Eserins durch Behandeln von Eserin mit schwefliger Säure.

E. P. 2618 vom 22. Dezember 1905. Eserin (Physostigmin)sulfit kommt als weißes Pulver von der Zusammensetzung $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_3$ in den Handel.

No. 178172. (V. 5933.) KL. 12p. VEREINIGTE CHININFABRIKEN
ZIMMER & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloiden.

Vom 9. März 1905

Ausgelegt den 16. Juli 1906 — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Daß sogenannte Grignardsche Verbindungen, d. h. in Äther gelöste oder suspendierte Alkyl-, Aryl- bzw. Aralkylmagnesiumhaloide sich mit hydroxylhaltigen neutral oder sauer reagierenden Verbindungen anorganischer und organischer Natur umsetzen unter Bildung von komplexen magnesiumhaltigen Verbindungen ist bekannt. So entsteht durch Umsetzung mittelst Wasser Magnesiumoxyhaloid mittelst Alkohol Äthoxymagnesiumhaloid usw.

Es ist nun gelungen, auch mittelst Chinin, einem hydroxylhaltigen Alkaloid, solche komplexe magnesiumhaltige Körper darzustellen, obgleich dies bei dem stark alkalischen Charakter des Chinins nicht vorauszusehen war. Es wurde nämlich gefunden, daß bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur das Hydroxyl des Chinins mit den Grignardschen Verbindungen so reagiert, daß Kohlenwasserstoffe und Chininoxymagnesiumhaloidverbindungen gebildet werden.

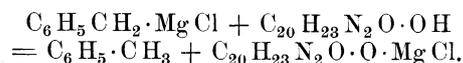
Beispiel 1.

Man versetzt Grignardsches Reagens, welches aus 24,4 Teilen Magnesium und der nötigen Menge Chloräthyl und Äther hergestellt ist, mit 324 Teilen trockenen Chinins und läßt die Mischung unter öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen, bis kein Äthan mehr entweicht. Das Reaktionsprodukt, welches das Chininoxymagnesiumchlorid enthält, kann unmittelbar weiter verarbeitet werden.

Beispiel 2.

Aus 126 Teilen Benzylchlorid, 25 Teilen Magnesium und 1000 Teilen Äther wird in üblicher Weise Benzylmagnesiumchlorid bereitet. Da auf diese Verbindung bei der Siedetemperatur des Äthers Chinin kaum einwirkt, wird

der Äther möglichst abdestilliert und dann 500 Teile Benzol und 324 Teile wasserfreies Chinin zugegeben. Es tritt folgende Umsetzung ein:

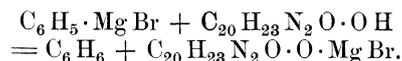


Nach kurzem Kochen erhält man eine auch beim Erkalten klarbleibende Lösung. Einige Stückchen Magnesium, das in diesem Falle bei der Bereitung der Grignardschen Verbindung zweckmäßig in geringem Überschuß angewendet wird, um zu verhindern, daß sich eventuell nicht umgesetztes Benzylchlorid mit Chinin zu salzsaurem Benzylchinin vereinigt, werden entfernt. In der Lösung befindet sich jetzt im wesentlichen Chininoxymagnesiumchlorid, Benzol und Toluol. Durch Äther kann das Chininoxymagnesiumchlorid ausgefällt werden. Es verhält sich dieses also umgekehrt wie Chinin, das in Äther leicht, in Benzol und Toluol fast unlöslich ist.

Beispiel 3.

Darstellung von Chininoxymagnesiumbromid:

Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, das in üblicher Weise aus 157 Teilen Brombenzol, 24,4 Teilen Magnesium und 300 Teilen Äther bereitet ist, setzt man 324 Teile wasserfreies Chinin. Unter Erwärmung beginnt die Einwirkung des Chinins auf Phenylmagnesiumbromid laut folgender Gleichung:



Die Reaktion wird dann durch Zusatz von 2000 Teilen Benzol, Abdestillieren von 600

Teilen des Lösungsmittels zur Entfernung des Äthers und zweistündiges Kochen am Rückflußkühler zu Ende geführt. Man erhält eine klare Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Äther Chininoxymagnesiumbromid als weißes Pulver gefällt wird.

Die so erhältlichen Verbindungen sind sehr reaktionsfähig und können zum Aufbau anderer Chininverbindungen, z. B. von Chininestern, dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Chininoxymagnesiumhaloiden, darin bestehend, daß man auf Grignardsche Verbindungen, d. h. in Äther gelöste oder suspendierte Alkyl- bzw. Aryl- oder Aralkylmagnesiumhaloide, gleichmolekulare Mengen von wasserfreiem Chinin bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur einwirken läßt.

No. 178173. (V. 6376.) Kl. 12p. VEREINIGTE CHININFABRIKEN
ZIMMER & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Chininestern.

Vom 9. März 1905.

Ausgelegt den 16. Juli 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

Nach dem Verfahren des Patentes 178172 werden Chininoxymagnesiumhaloide in der Weise dargestellt, daß man auf Grignardsche Verbindungen gleichmolekulare Mengen von wasserfreiem Chinin einwirken läßt.

Diese Haloide haben sich nun als sehr reaktionsfähig erwiesen und können zum Aufbau anderer Chininverbindungen, die am Hydroxyl substituiert sind, z. B. von Chininestern, dienen. Zu diesem Zwecke läßt man organische Säurechloride oder Anhydride auf sie einwirken. Hierbei ist es nicht notwendig, die nach dem eingangs beschriebenen Verfahren dargestellten Magnesiumchininverbindungen als solche zu isolieren, man kann vielmehr das Reaktionsprodukt, wie es durch Einwirkung von Chinin auf Grignardsches Reagens unmittelbar erhalten wird, der Einwirkung von organischen Säurechloriden oder Anhydriden unterwerfen.

Die Einwirkung organischer Säurechloride auf Oxymagnesiumhaloidverbindungen gewisser zyklischer Kohlenwasserstoffe ist zwar bereits bekannt (vergl. britische Patentschrift 25695/1903), indessen ist die Reaktion der erwähnten Säurechloride auf Chininoxymagnesiumhaloidverbindungen bisher nicht bekannt gewesen und war auch in Anbetracht des völlig verschiedenen Charakters der letzteren gegenüber den bekannten Verbindungen zyklischer Kohlenwasserstoffe durchaus nicht vorauszusehen.

Beispiel 1.

Herstellung von Acetylchinin.

Zu dem Reaktionsprodukt, welches nach dem Verfahren des Patentes 178172 aus 324 Teilen Chinin gewonnen worden ist, fügt

man 78,5 Teile Acetylchlorid und kocht etwa 2 Stunden am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt zieht man mit verdünnter Salzsäure aus, fällt mit Ammoniak und kristallisiert den Niederschlag aus Benzin um. Man erhält so das bekannte Acetylchinin (vergl. Patentschrift 128116, Kl. 12p).

Beispiel 2.

Herstellung von Chininäthylkarbonat.

Das wie oben angegeben gewonnene Chininoxymagnesiumhaloid in Äther wird mit 1000 Teilen Äther oder Benzol verdünnt und mit 108,5 Teilen Chlorameisensäureester versetzt, wonach schließlich noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wird wie oben behandelt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise das bereits bekannte Chininäthylkarbonat mit seinen charakteristischen Eigenschaften (vergl. Patentschrift 91370, Kl. 12).

Beispiel 3.

Darstellung von Benzoylchinin.

Zu der nach Beispiel 2 des Patentes 178172 gewonnenen Lösung läßt man langsam 140 Teile Benzoylchlorid fließen, kocht kurze Zeit, extrahiert mit verdünnter Salzsäure und schüttelt die salzsaure Lösung mit Äther und überschüssigem Ammoniak. Aus der so erhaltenen ätherischen Lösung erhält man beim Konzentrieren das bekannte Benzoylchinin in schönen Kristallen (vergl. Patentschrift 128116, Kl. 12p).

Beispiel 4.

Herstellung von Acetylchinin.

Ersetzt man im vorigen Beispiel die 140 Teile Benzoylchlorid durch 102 Teile Essigsäureanhydrid und arbeitet in der genau gleichen Weise, so erhält man Acetylchinin mit seinen bekannten Eigenschaften.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Chininestern, dadurch gekennzeichnet, daß man organische Säurechloride oder -anhydride auf Chininoxymagnesiumhaloide einwirken läßt.

E. P. 8527 vom 9. April 1906.

No. 161401. (G. 20187.) KL. 12p. DR. S. GABRIEL UND DR. JAMES COLMAN
IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Chinazolinderivaten.

Vom 29. Juli 1904.

Ertoschen November 1906.

Ausgelegt den 20. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung quaternärer therapeutisch verwendbarer Ammoniumbasen des Chinazolins bezw. der Salze dieser Basen. Von Additionsprodukten aus Halogenalkyl und Chinazolin sind bisher nur die Verbindungen aus Jodmethyl und Jodäthyl mit Phen- β -alkylmiazinen dargestellt worden (vergl. Berichte der Deutschen Chem. Ges. 28, Jahrgang 1895, S. 280, Zeile 6). Diese Verbindungen waren aber in reinem Zustande nicht bekannt und können auch ihrer Zersetzlichkeit wegen augenscheinlich nicht rein dargestellt werden.

Eine therapeutische Wirkung dieser Verbindungen war nicht bekannt. Die Anwendbarkeit der Verbindungen für therapeutische Zwecke dürfte auch wegen ihrer Zersetzlichkeit und der Unmöglichkeit der Reindarstellung ausgeschlossen sein.

Es wurde nun gefunden, daß die bisher nicht bekannten Salze der quaternären Chinazoliniumbasen sehr beständig sind, leicht in reinem Zustande erhalten werden können und bemerkenswerte therapeutische Wirkungen zeigen.

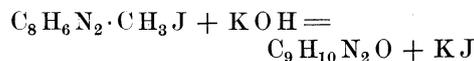
Über die therapeutischen Wirkungen von Chinazolinderivaten ist nur bekannt, daß das salzsaure Phenyl-dihydrochinazolin als Stomachicum anwendbar ist. Die vorliegenden, von der angeführten Verbindung vollkommen verschiedenen Körper besitzen eine völlig abweichende therapeutische Wirkung. Die Verbindungen setzen den Blutdruck stark herab und veranlassen eine Erweiterung der Blutgefäße. Infolge dieser Wirkungen sind die vorliegenden Verbindungen für die Behandlung derjenigen Krankheiten geeignet, bei welchen eine Herabsetzung des Blutdruckes und eine Erweiterung der Blutgefäße erwünscht ist.

Das Verfahren zur Darstellung der quaternären Chinazoliniumbasen besteht darin, daß

man Alkylverbindungen an Chinazolin addiert. Aus den entstandenen Additionsprodukten kann man auch die Salze durch Umsetzung bilden.

Beispiel 1.

Chinazolin und Jodmethyl werden durch Stehenlassen oder schneller durch Erwärmen miteinander vereinigt und das entstandene Jodmethylat, Schmelzpunkt 127° C, in wäßriger Lösung mit Kalilauge versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit ein Kristallpulver abscheidet, welches die Formel $C_9H_{10}N_2O$ besitzt, also entsprechend der Gleichung



gebildet ist.

Der Körper schmilzt bei 163 bis 165°, ist schwer löslich in Wasser, erteilt diesem alkalische Reaktion und bildet wohlcharakterisierte Salze, die man durch Neutralisation mit der bezüglichen Säure erhält.

Die Chlorverbindung wird durch Lösen der Oxybase in warmer konzentrierter Salzsäure erhalten. Sie schmilzt bei 171 bis 172°.

Die Bromverbindung wird durch Lösen der Oxybase in warmer, am besten entfärbter Bromwasserstoffsäure oder auch aus Bromäthyl und Chinazolin durch Erwärmen dargestellt. Die Verbindung schmilzt bei 150 bis 152°. Sie ist in Wasser löslich.

Beispiel 2.

Jodäthyl und Chinazolin verbinden sich am besten bei 100°. Es entsteht eine harte, gelblich gefärbte Masse, die durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt wird. Durch Lösen der Verbindung in Wasser und Versetzen mit 33-prozentiger Kalilauge bis zum Eintritt alkalischer Reaktion wird die Oxybase

erhalten. Sie schmilzt bei 145 bis 146^o, ist unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser und reizt stark zum Niesen.

Aus der Oxybase kann durch Lösen in warmer konzentrierter Salzsäure die Chlorverbindung von Schmelzpunkt 150 bis 151^o erhalten werden. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von pharmazeutisch verwendbaren Chinazolinderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Chinazolin in der für die Darstellung quaternärer Salze üblichen Weise in Alkylchinazoliniumsalze überführt.

No. 167317. Kl. 12p. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextraktes.

Vom 4. November 1903.

Die der wirksamen Substanz des Nebennierenextraktes zugrunde liegende Base vom Zersetzungspunkt 207^o ist schwer löslich in Wasser und neutralen wäßrigen Flüssigkeiten, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren. Sie kommt sowohl in Form von Salzlösungen als auch als freie Base (pulverförmig) in den Handel.

Diese beiden Formen zeigen bei der Verwertung in der Praxis verschiedene Nachteile. Die bis jetzt im Handel befindlichen Salzlösungen sind nicht unbeschränkt haltbar. Ferner besitzen sie, wie es bei jeder Lösung unvermeidlich ist, eine bestimmte Konzentration die wohl eine Verdünnung, nicht aber ohne weiteres eine Verstärkung zuläßt. Der Arzt ist also in dieser Hinsicht an eine bestimmte Grenze gebunden, die er nicht überschreiten kann.

Bei der Verwendung der Base zeigen sich für den Praktiker noch größere Schwierigkeiten. Er ist genötigt, die Base in geeignete Lösungen überzuführen. Die Darstellung solcher Lösungen erfordert ein sehr genaues Arbeiten, Vorhandensein titrierter Säuren, die ihren Titer sehr leicht verändern usw., so daß die meisten Ärzte von einer Selbstbereitung der Lösung absehen.

Es lag deshalb ein dringendes Bedürfnis vor, eine in Wasser leicht lösliche, beständige Verbindung der wirksamen Base darzustellen, die sich der Arzt in beliebigen Verhältnissen lösen kann. In erster Linie kommen hier natürlich Salze der Basen in Betracht. Bis jetzt sind keine solchen dargestellt bzw. beschrieben, was seinen Grund darin hat, daß die Darstellung haltbarer, an der Luft beständiger Verbindungen der Nebennierenbase mit Schwierigkeiten verbunden ist. Man kann wohl durch Eindampfen der salzsauren und schwefelsauren Lösung der Nebennierenbase zu festen Verbindungen gelangen, allein diese

sind so hygroskopisch, daß sie an der Luft sofort wieder zerfließen, weshalb sie keine praktische Verwertung finden können. Ein ganz anderes Verhalten als die genannten salz- bzw. schwefelsauren Lösungen zeigt nun überraschenderweise die Lösung, die man aus 1 Mol. Nebennierenbase, 1¹/₂ Mol. Borsäure und Wasser erhält.

Es wurde gefunden, daß man beim Eindampfen dieser wäßrigen Lösung (was behufs Vermeidung einer nebenhergehenden Zersetzung im Vakuum bei Temperaturen von 50 bis 60^o vorgenommen wird) das borsaure Salz in luftbeständiger, fester Form erhält, und zwar in Gestalt von spröden Lamellen, die sich leicht pulvern lassen und so ein graues, in Wasser leicht lösliches Pulver darstellen.

Man erhält die gleiche Verbindung, wenn man eine konz. wäßrige Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das borsaure Salz in Flocken abscheidet.

Das so bereitete Salz besitzt die wirksamen Eigenschaften der Nebennierenbase in demselben Maße wie deren Lösungen in Salzsäure. Die Lösungen des Salzes scheiden auf Zusatz von Alkalien keine Base ab. Mit wenig Eisenchlorid färbt sich die Lösung violett, bei Zugabe von mehr Eisenchlorid tritt die charakteristische Grünfärbung auf. Die borsaure Verbindung der Nebennierenbase läßt sich weit über den Schmelzpunkt der freien Nebennierenbase erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt, wodurch sie sich wesentlich von einem Gemenge von trockener Borsäure und Nebennierenbase unterscheidet. Diese Eigenschaft gestattet es auch, die dargestellte feste borsaure Nebennierenbase für sich bei Temperaturen von über 110^o zu sterilisieren, was bekanntlich bei der freien Base wegen eintretender Zersetzung nicht angängig ist. Ferner läßt sich das borsaure Salz der Nebennierenbase infolge seiner Luft-

beständigkeit gut, sowohl pulverförmig als komprimiert, dosieren.

Die Analysenzahlen der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten borsäuren Verbindung, welche durch Eindampfen der wäßrigen Lösung gewonnen wird, lassen auf die Formel $C_{18}H_{27}N_2O_{11}B_3$ schließen, während die mit Alkohol gefällte und getrocknete Substanz bei sonst gleicher Konstitution 1 Mol. Wasser weniger zu enthalten scheint. Die physiologischen Wirkungen beider Verbindungen sind vollkommen identisch.

An Stelle der Lösung von Nebennierenbase mit Borsäure können auch Lösungen dieser Base mit arylierten Borsäuren mit gleichem Erfolge zur Darstellung arylborsaurer Verbindungen der Nebennierenbase verwendet werden.

Da die Salze der Arylborsäure mit Nebennierenbase — soweit dies bisher festgestellt werden konnte — regelmäßig in Alkohol löslich sind, lassen sich bei Verwendung solcher Substitutionsprodukte die festen Verbindungen nur mittelst Eindampfung gewinnen.

Zur Erläuterung der Verfahrens mögen folgende Beispiele dienen:

Beispiel 1.

1,83 g Nebennierenbase und 0,93 g Borsäure werden mit 5 g Wasser übergossen und umgerührt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Lösung eingetreten. Man läßt nun, da starkes Schäumen auftritt, in einen auf etwa 50° angewärmten Kolben tropfen, der mit Kühler und Vakuum verbunden ist. Im Kolben verbleibt nach dem Verdunsten des Wassers eine spröde, glasige Masse, die sich leicht pulverisieren läßt. Beim Erhitzen der Masse auf etwa 260° tritt noch keine Zersetzung ein.

Beispiel 2.

1,83 g Nebennierenbase und 0,93 g Borsäure werden mit 2 g Wasser übergossen und etwa 4 Stunden stehen gelassen. Nach eingetretener Lösung fügt man (erst tropfenweise, später mehr) absoluten Alkohol zu, solange sich Abscheidung von Flocken zeigt. Man nutschts dann ab, wäscht mit absolutem Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

Beispiel 3.

0,915 g Nebennierenbase werden in 0,61 g Phenylborsäure und etwa 10 ccm Wasser gelöst. Man stellt dann auf die gleiche Weise, wie bei der borsäuren Verbindung angegeben, das trockene Salz durch Eindampfen im Vakuum bei etwa 50 bis 60° dar. Es ist ein hellgraues Pulver, welches sich noch nicht beim Erhitzen auf 250° zersetzt und zeigt dieselbe Eisenchloridreaktion wie die borsäure Verbindung.

Beispiel 4.

1,83 g Nebennierenbase, 1,36 g m-Tolylborsäure und 10 g Wasser läßt man bis zum Eintreten der Lösung stehen, filtriert und dampft im Vakuum bei 60° ein. Man erhält ein Produkt von gleicher Farbe und analogen Eigenschaften wie im Beispiel 3.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextraktes, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Zusammengeben von Nebennierenbase, Borsäure bzw. deren Arylverbindungen und Wasser erhaltenen Lösungen zur Trockne eindampft oder mit Alkohol fällt.

PATENTANMELDUNG C. 12991. Kl. 12p.

CHEMISCHE WERKE vorm. DR. HEINRICH BYK IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Nebennierenbase.

Vom 3. September 1904.

Ausgelegt den 19. Oktober 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Präparates aus der Nebennierenbase, dadurch gekennzeichnet, daß man die reine Base in Gegenwart von Schwefelsäure mit

Aluminiumsulfat mischt und aus der klaren Lösung die Doppelverbindungen entweder mit Alkohol ausfällt oder durch Eindampfen der Lösungen, zweckmäßig im Vakuum, gewinnt.

No. 193634. (F. 22679.) Kl. 12 q. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen.

Vom 8. Dezember 1906.

Ausgelegt den 16. September 1907. — Erteilt den 9. Dezember 1907.

Die Reduktion von Cyanhydrinen zu Alkoholbasen ist bisher noch nicht bekannt geworden. Dies ist begründet in der bei den Oxynitrilen leicht erfolgenden Abspaltung von Blausäure oder in der eintretenden Verseifung. In einem Falle, nämlich bei der Reduktion des Mandelsäurenitrils, wurde außerdem nicht Phenyläthanolamin, sondern Phenyläthylamin erhalten (Fileti & Piccini, *Gaz. chim. ital.* 1878, 446; 1879, 294, und *Ber.* 12 [1879], S. 297).

Es wurde indessen gefunden, daß es bei vorsichtig geleiteter Reduktion mittelst Natriumamalgam gelingt, Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone in die entsprechenden Äthanolbasen überzuführen. Es ist in dem Verfahren erhöhte Temperatur und Anwesenheit größerer Mengen freier Säure zu vermeiden.

Man erhält so beispielsweise aus Benzaldehydcyanhydrin das Phenyläthanolamin oder Aminomethylphenylkarbinol



von dem Kolshorn (*Ber.* 37 [1904], S. 2483) einige Derivate beschrieben hat, und aus Protocatechualdehydcyanhydrin das o-Dioxyphenyläthanolamin, das mit der aus Aminoacetobrenzcatechin durch Reduktion (Patent 157300, Kl. 12 q) erhältlichen Verbindungen identisch ist.

Beispiel 1.

In eine Lösung von 10 Teilen Mandelsäurenitril in 150 Teilen verdünntem Alkohol trägt man unter Rühren und Abkühlen 400 Teile 4 prozentiges Natriumamalgam allmählich ein, indem man durch gleichzeitiges Zutropfen von verdünnter Essigsäure die Flüssigkeit möglichst neutral hält. Nach beendeter Reduktion wird der Alkohol verdampft und die angesäuerte Flüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt. Durch überschüssige konzentrierte Natronlauge wird dann das entstandene Phenyläthanolamin ölig abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Base als farbloses Öl, das nach einigem Stehen kristallinisch erstarrt. Das Chlorhydrat des Phenyläthanolamins bildet farblose, in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliche Kristalle, die bei 176 bis 177° schmelzen. Das Pikrat schmilzt bei 153 bis 154°.

Beispiel 2.

1 Teil Protocatechualdehydcyanhydrin wird in 20 Teilen verdünntem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter guter Kühlung und Umrühren 30 Teile 4 prozentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen; gleichzeitig sorgt man durch fortwährendes Zutropfen von verdünnter Salzsäure dafür, daß die Flüssigkeit möglichst neutral bleibt. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird durch Abdampfen im Vakuum konzentriert und, nachdem nicht-basische Produkte durch Ausschütteln mit Äther entfernt sind, das entstandene o-Dioxyphenyläthanolamin mit Ammoniak gefällt. Nach einigem Stehen saugt man die Base ab und wäscht sie mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Sie kann durch Überführen in das kristallisierte Oxalat gereinigt werden.

o-Dioxyphenyläthanolamin bildet ein weißes Kristallmehl, das bei 191° unter Zersetzung schmilzt. Die Base ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leicht löslich in verdünnten Säuren und ätzenden Alkalien. Das Chlorhydrat ist amorph; seine verdünnte Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Das Oxalat bildet farblose Kriställchen, die bei 175° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen.

Bei der Einwirkung methylierender Agentien auf die Base bildet sich das Dioxyphenyläthanolmethylamin.

Das bisher nicht beschriebene Protocatechualdehydcyanhydrin kann ebenso wie Benzaldehydcyanhydrin dargestellt werden, indem man die Bisulfitverbindung des Protocatechualdehyds mit Cyankalium umsetzt, oder indem man nach Ullée (*Ber.* 39 [1906], S. 1856) auf Protocatechualdehyd Blausäure in Gegenwart einer Spur Kaliumcarbonat einwirken läßt. Sobald der Aldehyd gelöst ist, nimmt man das gebildete Cyanhydrin mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von unverändertem Protocatechualdehyd mit Bisulfitlösung geschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Protocatechualdehydcyanhydrin erstarrt nach einigem Stehen zur rotbraunen Kristallmasse, die leicht Blausäure abspaltet und bei 100 bis 105° schmilzt. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Nitril leicht löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Ligroin.

Die neuen Verbindungen bilden therapeutisch verwertbare Substanzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von aromatischen Äthanolaminen, darin bestehend, daß man die

Cyanhydrine aromatischer Aldehyde und Ketone unter sorgfältiger Kühlung sowie unter Vermeidung größerer Mengen freier Säure mit Natriumamalgam und verdünnten Säuren reduziert.

No. 185598. (F. 20915.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

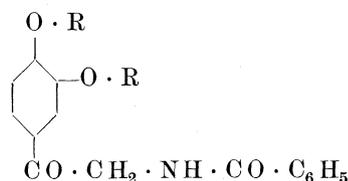
Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzkatechinäthern.

Vom 17. November 1905.

Ausgelegt den 31. Januar 1907. — Erteilt den 22. April 1907.

Wie Emil Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 1905, S. 2926, mitteilt, führten Versuche, durch Einwirkung von Hippurylchlorid auf Brenzkatechin einen Eintritt des Hippursäurerestes in den Benzolkern herbeizuführen, zu einem negativen Ergebnis. Es wurde unter Eintritt des Säurerestes in eine der Hydroxylgruppen Monohippurylbrenzkatechin erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß ein wesentlich verschiedener Reaktionsverlauf stattfindet und sich ein im Kern durch den Hippursäurerest substituiertes Brenzkatechin in der Weise erhalten läßt, wenn man Hippursäurechlorid nicht auf freies Brenzkatechin, sondern auf Brenzkatechinäther in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt. Man erhält so ein Produkt der folgenden Konstitution:



(R bedeutet ein Alkyradikal). Die so erhaltenen Benzoylaminoacetobrenzkatechinäther sind wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung therapeutisch wirksamer Substanzen.

Beispiel 1.

60 Teile Hippursäurechlorid werden in 300 Teilen Schwefelkohlenstoff suspendiert und hierzu 40 Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben; es tritt (eventuell nach kurzem Anwärmen) Reaktion ein, das Gemisch schmilzt zusammen und wird nach einiger Zeit dickflüssig. Man gießt den Schwefelkohlenstoff ab, gibt zu dem Rückstand vorsichtig 50 Teile Veratrol und erwärmt dann noch etwa 10 bis 15 Stunden allmählich steigend auf 80 bis 110°, bis die anfangs dünnflüssige Masse fest geworden ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze vorsichtig mit Wasser erwärmt, etwa

unverändertes Veratrol mit Wasserdampf abdestilliert und der Rückstand mit Äther behandelt. Hierbei bleibt bereits ein Teil des gebildeten N-Benzoylaminoacetoveratrols als fast farbloses Pulver zurück, welches man abfiltriert. Das ätherische Filtrat wird darauf mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert der Rest des gebildeten N-Benzoylaminoacetoveratrols aus. Der neue Körper wird aus Alkohol umkristallisiert. Er stellt verfilzte Nadeln dar, welche bei 155° schmelzen.

Beispiel 2.

Zu einer Mischung von 60 Teilen Hippursäurechlorid und 50 Teilen Brenzkatechindiäthyläther werden allmählich unter Umrühren 40 Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben. Die Masse erwärmt sich hierbei stark, färbt sich rot und wird dünnflüssig. Sie wird dann noch zur Beendigung der Reaktion ungefähr 20 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erwärmt, dann Wasser zugesetzt, mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand mit viel Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Waschen mit Natronlauge, Trocknen und Abdestillieren des Äthers den N-Benzoylaminoacetobrenzkatechindiäthyläther als langsam erstarrendes Öl. Das neue Produkt wird zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Es stellt dann Nadeln dar, die bei 152° schmelzen.

Statt Veratrol oder Diäthylbrenzkatechin können auch andere Äther des Brenzkatechins verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzkatechinäthern, darin bestehend, daß man Hippursäurechlorid auf die Brenzkatechinäther in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt.

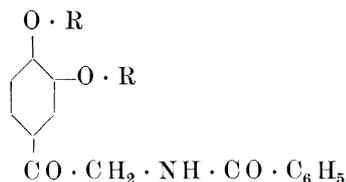
No. 189483. (F. 21900.) Kl. 12q. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzkatechin.

Vom 17. November 1905.

Ausgelegt den 29. April 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Es wurde gefunden, daß die durch Einwirkung von Hippursäurechlorid auf Brenzkatechinäther nach dem Verfahren des Patentes 185598, Kl. 12o erhältlichen N-Benzoylaminoacetobrenzkatechinäther der folgenden Konstitution:



(R bedeutet ein Alkylradikal), beim Behandeln mit wäßrigen Mineralsäuren in glatter Weise und mit guter Ausbeute in Aminoacetobrenzkatechin übergehen, das bekanntlich die wichtigen blutdrucksteigernden Eigenschaften der Nebennierensubstanz aufweist. Dadurch ist ein neuer sehr vorteilhafter Weg zur Gewinnung dieses interessanten Körpers erschlossen.

Beispiel 1.

Das durch die Einwirkung von Hippursäurechlorid auf Veratrol erhältliche N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im Autoklaven auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, nochmals filtriert und aus der wäßrigen Lösung das Aminoacetobrenzkatechin durch Zusatz von Ammoniak abgetrennt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Beispiel 2.

N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 5 bis 6 Stunden im Autoklaven auf 100 bis 110° erhitzt und das Aminoacetobrenzkatechin in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise isoliert.

Beispiel 3.

N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 4 Teilen reiner konzentrierter Salzsäure 2 Stunden

im Autoklaven auf 190° erhitzt und das Aminoacetobrenzkatechin, wie in Beispiel 1 beschrieben, isoliert.

Beispiel 4.

1 Teil N-Benzoylaminoacetobrenzkatechin-diäthyläther wird mit 5 Teilen 15prozentiger Salzsäure 5 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt und das Aminoacetobrenzkatechin, wie in Beispiel 1 beschrieben, isoliert.

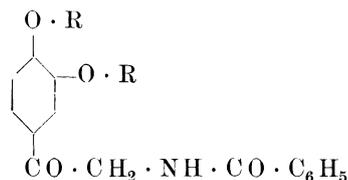
Beispiel 5.

1 Teil N-Benzoylaminoacetoveratrol wird mit 2 Teilen Schwefelsäure (66° Bé.) und 4 Teilen Wasser 4 Stunden unter Druck auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, die überschüssige Schwefelsäure durch Zusatz von Barytwasser gefällt und das ausgeschiedene Baryumsulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat wird darauf nach dem Einengen desselben im Vakuum das Aminoacetobrenzkatechin durch Zusatz von Ammoniak gefällt.

Es können natürlich auch andere Benzoylaminoacetobrenzkatechinäther oder andere Säuren verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzkatechin, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 185598, Kl. 12o erhältlichen N-Benzoylaminoacetobrenzkatechindialkyläther der Zusammensetzung:



(R = Alkyl) mit wäßrigen Mineralsäuren erhitzt.

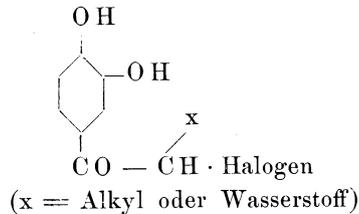
No. 195655. (C. 14689.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(FORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim und 3, 4-Dioxyphenylalkylglyoximen.

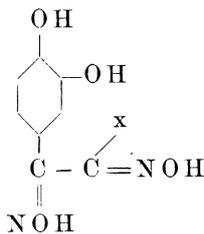
Vom 12. Juni 1906.

Ausgelegt den 24. Oktober 1907. — Erteilt den 27. Januar 1908.

Behandelt man die 3, 4-Dioxyphenylhalogenalkylketone von der Formel



mit Hydroxylamin, zweckmäßig im Überschuß und in der Wärme, so gelangt man zu den bisher unbekanntenen Verbindungen von der Formel



worin x entweder ein Wasserstoffatom (3, 4-Dioxyphenylglyoxim) oder einen Alkylrest (3, 4-Dioxyphenylalkylglyoxim) bedeutet.

Die neuen Verbindungen sollen als Ausgangsprodukte für die Darstellung von therapeutisch wirksamen Verbindungen dienen, die sich insbesondere durch blutdrucksteigernde Eigenschaften auszeichnen.

Beispiel 1.

Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim. 100 g Chloracetobrenzkatechin (vergl. Dzierzowski, Berichte 26, Referate 588 und Bd. 27, 1893) werden mit einer Lösung von 148 g salzsaurem Hydroxylamin und 98 g kalz. Soda in 560 g Wasser auf etwa 70 bis 75° 3 bis 4 Stunden erwärmt. Das auskristallisierte Produkt wird am nächsten Tage abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Aus der wäßrigen Mutterlauge wird der Rest durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Blutkohle gereinigt. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Aceton, Methylalkohol und Essigester in Verbindung mit Ligroin erfolgen.

Das Dioxim färbt sich bei etwa 150° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 185 bis 186°. In reinem Zustande bildet es

kleine weiße Nadeln, die sich in wäßriger Lösung beim Stehen an der Luft dunkel färben. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine intensiv grüne Färbung. Die neue Verbindung ist schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Die Analyse bestätigte die Formel



Berechnet: Stickstoff 14,28 pCt, gefunden: 14,19 pCt.

Beispiel 2.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel das Chloracetobrenzkatechin durch Bromacetobrenzkatechin (Berichte 26, Referate 588), so erhält man unter Abspaltung von bromwasserstoffsäurem Hydroxylamin den gleichen Körper.

Beispiel 3.

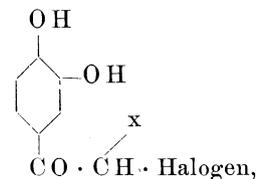
Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylmethylglyoxim. 75 g Chlorpropionbrenzkatechin (Berichte Bd. 26, Referate 588) oder die äquivalente Menge Brompropionbrenzkatechin werden mit einer Lösung von 110 g salzsaurem Hydroxylamin und 73 g kalz. Soda in 420 g Wasser auf etwa 70 bis 75° etwa 3 bis 4 Stunden erwärmt. Die Isolierung und Reinigung geschieht wie in Beispiel 1 angegeben.

Das Dioxim bildet weiße Nadelchen und verhält sich in bezug auf Löslichkeit wie das erstbeschriebene Oxim. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 201 bis 202°.

In analoger Weise reagieren weitere Chlorketone des Brenzkatechins, indem ganz analoge Produkte entstehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim und 3, 4-Dioxyphenylalkylglyoximen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 3, 4-Dioxyphenylhalogenalkylketone von der Formel



worin x ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest bedeutet, Hydroxylamin einwirken läßt.

No. 195656. (C. 14784.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(FORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim.

Zusatz zum Patente 195655 vom 12. Juni 1906.

Vom 14. Juli 1906.

Ausgelegt den 24. Oktober 1907. — Erteilt den 27. Januar 1908.

Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren gelangt man zum 3, 4-Dioxyphenylglyoxim in der Weise, daß man auf Halogenacetobrenzkatechin Hydroxylamin einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß man die gleiche Verbindung erhält, wenn man Amino- oder Monoalkylaminacetobrenzkatechine in derselben Weise mit Hydroxylamin bzw. geeigneten Hydroxylaminsalzen behandelt. Es findet hierbei eine eigentümliche Reaktion statt, indem sowohl der Ketonsauerstoff als auch die Amino- und Monoalkylamino-Gruppe durch den Hydroxylaminrest ersetzt wird. Dies ist überraschend, denn bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die analog konstituierten Aminoacetone wird kein Dioxim gebildet (vergl. Beilstein, 3. Auflage, Ergänzungsband 1, S. 691 ff.).

Beispiel 1.

35 g Aminoacetobrenzkatechin (vergl. Patentschrift 155632) werden in etwa 30 g Wasser suspendiert und mit 70 g salzsaurem Hydroxylamin und 53 g wasserfreiem Soda versetzt. Hierauf fügt man die zur Lösung nötige Menge verdünnter Essigsäure zu und erwärmt etwa 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach der Neutralisation der überschüssigen Essigsäure durch Natriumbikarbonat wird das Reaktionsprodukt mit Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wird alsdann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 ccm abdestilliert und mit Ligroin versetzt. Das sich ausscheidende 3, 4-Dioxyphenylglyoxim wird aus Essigester und Ligroin umkristallisiert.

Beispiel 2.

32 g Methylaminoacetobrenzkatechin (vergl. Friedmann Hofmeisters Beiträge zur

chem. Physiolog. u. Path., S. 114) werden in 150 g Wasser suspendiert und dazu eine Lösung von 36 g salzsaurem Hydroxylamin und 27 g kalziierter Soda in 150 ccm Wasser gegeben. Man setzt so lange Essigsäure hinzu, bis eine klare Lösung entsteht und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach 6 stündigem Erwärmen wird mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, filtriert und mit Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wird alsdann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bis auf 200 ccm abdestilliert. Durch Zusatz von Zuckerkohle wird die Rückstandslauge von harzigen Substanzen möglichst befreit und nach dem Filtrieren das darin enthaltene 3, 4-Dioxyphenylglyoxim durch Petroläther ausgefällt. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wird zwecks Reinigung aus Essigester und Ligroin umkristallisiert.

An Stelle von Essigsäure können auch andere Säuren Verwendung finden, doch verläuft die Reaktion am besten, wenn man Essigsäure benutzt.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des durch Patent 195655 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim, darin bestehend, daß man an Stelle der 3, 4-Dioxyphenylhalogenalkylketone Amino- oder Monoalkylaminoacetobrenzkatechin mit Hydroxylamin unter Zusatz einer die Auflösung in Wasser herbeiführenden Säure behandelt.
2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in essigsaurer Lösung ausführt.

No. 195657. (C. 14830.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim.

*Zusatz zum Patente 195655 vom 12. Juni 1906.)**

Vom 26. Juli 1906.

Ausgelegt den 24. Oktober 1907. — Erteilt den 27. Januar 1908.

Das durch Patent 195655 geschützte Verfahren zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim betrifft die Einwirkung von Hydroxylamin auf Halogenacetobrenzkatechin. Zu dem gleichen Produkt gelangt man nun, wenn man Hydroxylamin bzw. ein geeignetes Hydroxylaminsalz auf Dialkylaminoacetobrenzkatechine (Berichte d. D. chem. Ges. XXII [1894], S. 1893) einwirken läßt. Die Reaktion ist überraschend, da bei der Behandlung von Dialkylaminoacetonen mit Hydroxylamin ein Dioxim nicht entsteht.

Beispiel 1.

110 g Dimethylaminoacetobrenzkatechin-oxalat werden in 500 ccm Wasser suspendiert, etwa 100 g Calciumkarbonat zugefügt und 2 Stunden gekocht, bis die Oxalsäure an Kalk gebunden ist. Man filtriert vom oxalsauren Kalk und überschüssigem Calciumkarbonat ab und erhält so eine Lösung des freien Dimethylaminoacetobrenzkatechins. Hierzu gibt man eine Lösung von 140 g salzsaurem Hydroxylamin, die mit 106 g kalzinierter Soda versetzt ist und fügt so lange Essigsäure zu, bis eine deutlich saure Reaktion nachweisbar ist. Nun erhitzt man 6 bis 8 Stunden auf etwa 85 bis 90°, neutralisiert mit Sodalösung und extrahiert mit Essigester. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird die Essigesterlösung bis auf etwa 200 ccm abdestilliert, mit Zuckerkohle aufgeköcht, filtriert und mit Petroläther versetzt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, ge-

trocknet und aus reinem Essigester unter Zusatz von Ligroin mehrfach umkristallisiert.

Beispiel 2.

26 g Diäthylaminoacetobrenzkatechinchlorhydrat werden in 75 ccm Wasser gelöst, 7 g Kaliumkarbonat hinzugefügt und mit einer Lösung von 28 g salzsaurem Hydroxylamin, 20 g Natronhydrat in 50 ccm Wasser etwa 4 Stunden lang auf 60° erwärmt. Hierauf extrahiert man mit Essigester, trocknet die Lösung, kocht mit Kohle auf und fällt mit Ligroin aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einer Mischung von Essigester und Petroläther erhält man die Verbindung rein.

Beispiel 3.

23 g Piperidoacetobrenzkatechin werden in 40 ccm Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 14 g Hydroxylamin unter Zusatz der zur Lösung nötigen Menge Essigsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man verfährt dann weiter wie vorstehend angegeben.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 195655 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3, 4-Dioxyphenylglyoxim, darin bestehend, daß man an Stelle der 3, 4-Dioxyphenylhalogenalkylketone Dialkylaminoacetobrenzkatechin mit Hydroxylamin behandelt.

PATENTANMELDUNG C. 14690. KL. 12q.

CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

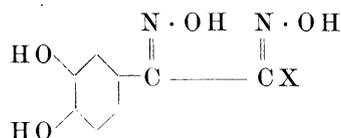
Verfahren zur Darstellung von Reduktionsprodukten aus 3 · 4-Dioxyphenyl(alkyl)glyoximen.

Vom 12. Juni 1906.

Ausgelegt den 16. Dezember 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Reduktionsprodukten aus 3 · 4-Dioxyphenylglyoximen und 3 · 4-Dioxyphenylalkylglyoximen, darin bestehend, daß man Oxime der allgemeinen Formel



*) Früheres Zusatzpatent: 195656.

(X = Wasserstoff oder Alkyl) mit geeigneten Metallamalgame bei Gegenwart von Säuren, insbesondere mit Natriumamalgam und Salzsäure behandelt.

No. 195814. (F. 23511.) KL. 12q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Herstellung von ω -Nitroacetobrenzkatechin.

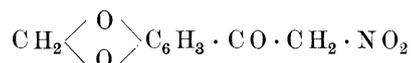
Vom 12. Mai 1907.

Ausgelegt den 18. November 1907. — Erteilt den 10. Februar 1908.

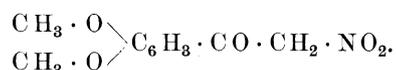
Nach Thiele und Haeckel (Ann. d. Ch. 325 [1902], S. 1 ff.) gewinnt man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Nitromethan Phenylnitroäthylen und aus diesem durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Brom- und methylalkoholischem Kali das Dimethylacetal des ω -Nitroacetophenons und weiter durch Einwirkung von Säuren das ω -Nitroacetophenon.

In diesem Verfahren kann man den Benzaldehyd durch Alkyläther des Protokatechualdehyds ersetzen und so Nitroacetobrenzkatechinäther herstellen.

Man erhält beispielsweise aus Piperonal das ω -Nitroacetopiperon



und aus dem Veratrumaldehyd das ω -Nitroacetoveratron



Das Nitroacetopiperon kristallisiert aus Äthylacetat in gelblichen Blättchen oder Nadeln und schmilzt bei 173°; es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Eisessig. Nitroacetoveratron kristallisiert aus Essigester in feinen Nadelchen, die bei 144° schmelzen und ähnliche Löslichkeit zeigen wie die vorgenannte Verbindung.

Versucht man aus diesen Nitroacetobrenzkatechinäthern durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure die Methylengruppe bzw. die Alkyle abzuspalten, so tritt eine andere Reaktion ein unter weitgehender Zersetzung, offenbar unter Veränderung der Nitroacetogruppe, es entsteht Veratrum-säure. Auch durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid, durch welches man Piperonal in Protokatechualdehyd umwandeln kann, entsteht aus Nitroacetopiperon nicht Nitroacetobrenzkatechin, sondern eine chlorhaltige Verbindung. Ebenso wenig wird Nitroacetobrenzkatechin erhalten, wenn man dessen Äther der Alkalischmelze

unterwirft, hierbei kommt die Entstehung von Ammoniak und Cyanalkali zur Beobachtung.

Es wurde indessen gefunden, daß man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Nitroacetobrenzkatechinäther deren Umwandlung in Nitroacetobrenzkatechin erzielen kann, ohne daß eine, durch die aliphatisch gebundene Nitrogruppe bedingte, störende Nebenreaktion stattfindet. Das so erhältliche Nitroacetobrenzkatechin ist wegen seiner Beziehungen zu Aminoacetobrenzkatechin und zu der Neben-nierenbase ein Ausgangsprodukt für die Gewinnung therapeutisch verwertbarer Verbindungen.

Beispiel:

100 g ω -Nitroacetopiperon werden fein gepulvert mit 1 l Benzol oder Toluol übergossen und dann unter Rühren 60 g Aluminiumchlorid eingetragen; dabei färbt sich das Gemenge rot. Nach 24stündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbade; während des Erwärmens entweicht Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten wird das Benzol bzw. Toluol von dem ausgeschiedenen festen Reaktionsprodukt abgesaugt. Die getrocknete Substanz trägt man unter Rühren in 600 ccm 10 bis 12 prozentige Salzsäure ein. Nach einer Stunde saugt man ab und zieht den ungelösten Rückstand, der aus unverändertem Nitroacetopiperon besteht, noch einige Male mit verdünnter Salzsäure aus. Die vereinigten salzsauren Auszüge werden so weit neutralisiert, daß Congopapier nur noch schwach gebläut wird. Der filtrierten Lösung kann das entstandene Nitroacetobrenzkatechin durch Ausschütteln mit Äther entzogen und die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Verbindung zuerst mit kaltem Äther gewaschen und dann aus Wasser umkristallisiert werden.

Das Verfahren gestaltet sich ganz analog, wenn an Stelle des Nitroacetopiperons Dialkyläther des Nitroacetobrenzkatechins verwendet werden.

o-Nitroacetobrenzkatechin bildet gelbliche Kristalle, die sich bei 170 bis 180° schwärzen und bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in etwa 10 Teilen heißen Wassers, leicht in Alkohol und Aceton. In Äther und Benzol ist es schwer löslich, in verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv roter Farbe. Die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Reduktion läßt sich das Nitroacetobrenzkatechin in

das bekannte Aminoacetobrenzkatechin und in *o*-Dioxyphenyläthanolamin überführen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von *o*-Nitroacetobrenzkatechin, darin bestehend, daß man Aluminiumchlorid auf Alkyl- oder Alkylenäther des *o*-Nitroacetobrenzkatechins einwirken läßt.

No. 160273. (V. 5276.) KL. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

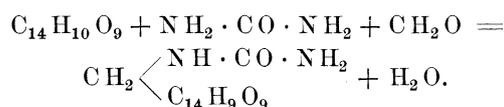
Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen.

Vom 6. November 1903.

Ausgelegt den 9. Januar 1905. — Erteilt den 27. März 1905.

Läßt man auf eine wäßrige Lösung gleicher Moleküle Tannin und Harnstoff bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie z. B. Salzsäure, Formaldehyd in wäßriger Lösung einwirken, so fällt als unlöslicher Niederschlag eine neue chemische Verbindung, welche als Methylentannincarbamid charakterisiert werden konnte.

Die Reaktion findet in nachstehender Gleichung Ausdruck.



Dieses Ergebnis ist überraschend. Nach den Patentschriften 88082 und 88841 bildet sich bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Tannin bei Gegenwart eines Kondensationsmittels Methylentannin, während sich andererseits nach den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft XXIX, 1894, 2438 und 2751 Harnstoff nicht mit Formaldehyd im Sinne einer Methylenverbindung zu verbinden vermag. Es war nach der vorhandenen Literatur somit lediglich ein Gemenge verschiedener Körper zu erwarten und nicht, wie es der Fall ist, ein einheitliches Kondensationsprodukt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Produkt ein leichtes, gelbliches Pulver.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

Berechnet	Gefunden
7,106 pCt	I. 7,186 pCt
	II. 7,204 „

Das Kondensationsprodukt löst sich in Ammoniak, ätzenden, wie kohlensauren Alkalien mit

gelbbrauner Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden. Die Analyse des ausgefällten Produkts ergibt den gesuchten Stickstoffgehalt.

In den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol ist es unlöslich. Alkohol nimmt beim Erwärmen kleine Mengen auf. Wird das Präparat mit reiner 25prozentiger Salpetersäure übergossen, so färbt es sich in Kürze schokoladenbraun. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rein gelber Farbe, welche auf Zusatz eines Körnchens von Kaliumbichromat in braunrot übergeht. Die Biuretreaktion gibt es nicht, ebenso ist es indifferent gegen Eisenoxyd- und -oxydulsalze.

Weitere Beobachtungen zeigten, daß bereits die geringe Azidität des Tannins genügt, um bei Abwesenheit von Salzsäure das gleiche Produkt zu erhalten. Auch dieses Ergebnis ist eigenartig, da unter den gleichen Bedingungen, also unter Ausschluß von Carbamid, Methylentannin sich nicht zu bilden vermag, wohl aber andererseits Formaldehyd mit Harnstoff reagiert. Da die Ausbeute an dem neuen Kondensationsprodukt quantitativ ist, so gestattet sich die Herstellung dieses Tanninderivates technisch besonders rationell.

Zu seiner Herstellung verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Beispiel 1.

32 Teile Tannin werden mit 6 Teilen Harnstoff in 200 Teilen Wasser gelöst, man gibt zu dieser Lösung 32 Teile einer 40prozentigen Formaldehydlösung und läßt 4 bis 5 Tage stehen. Es scheidet sich sehr bald ein harziges Reaktionsprodukt ab, welches nach einigen Tagen erstarrt. Das abgeschiedene feste Einwirkungsprodukt wird abgepreßt, zerkleinert,

nochmals gut ausgewaschen und vorsichtig getrocknet. Es zeigt die oben beschriebenen Eigenschaften, d. h. es bildet ein trocknes, gelbliches Pulver, das sich glatt in kohlensauren Alkalien löst und durch Säuren unverändert daraus wieder abgeschieden werden kann.

Bei etwa 220° bräunt es sich und zersetzt sich unter Aufblähen bei weiterem Erhitzen.

Die Kondensation geht sofort vor sich bei Anwesenheit eines Kondensationsmittels, z. B. Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure.

Beispiel 2.

Zu den obigen Mengenverhältnissen gibt man 30 Teile 25 prozentiger Salz- oder Schwefelsäure. Formaldehyd kann in obigen Beispielen durch Formaldehyd bildende Körper, wie Paraformaldehyd, Methylal ersetzt werden.

Beispiel 3.

Im Beispiel 2 wird die Formaldehydlösung durch 5 Teile Paraformaldehyd ersetzt. Das ganze Gemisch wird im kochenden Wasserbade zur Vollendung der Reaktion erwärmt.

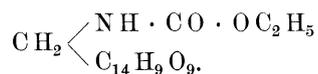
Verwendet man in vorstehenden Mischungsverhältnissen dagegen 10 Teile Methylal, so erwärmt man einige Zeit im Autoklaven auf 100°.

Das nach den verschiedenen Verfahren erhaltene Reaktionsprodukt wird durch Waschen gereinigt und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Bezüglich der Einwirkung von Formaldehyd auf Urethan liegen in der Literatur zwei Arbeiten vor, und zwar von C. A. Bischoff und F. Reinfeld (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXXVI, 1903, S. 39) und von Conrad und Hock (ebenda, S. 2206).

Nach den Angaben dieser Autoren entstehen bei dieser Reaktion zwei Produkte, das Anhydroformaldehydurethan und das Methylendiurethan.

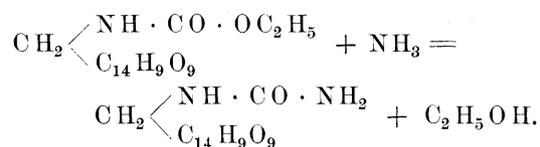
Wie Carbamid, so vereinigen sich nun auch die Urethane mit Tannin in Gegenwart von Formaldehyd, und zwar ausschließlich zu einer Methylenverbindung. Diese Kondensation geht hier ohne Anwesenheit von Säuren nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Zu der Darstellung ersetzt man in obigem Beispiel 2 die 6 Teile Carbamid durch 8,9 Teile Äthylurethan und erhält so in quantitativer Weise Methylentanninurethan.



Dieses Produkt ist leicht löslich in Alkohol im Gegensatz zum Carbamidderivat und läßt

sich durch Zusatz von Wasser glatt daraus ausfällen. Alkalien lösen es leicht mit gelblicher Farbe, Säuren scheiden es unverändert wieder ab. Gegen 190° bräunt und zersetzt es sich.

Behandelt man diese Verbindung mit wäßrigem alkoholischem oder kohlensaurem Ammoniak bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, so kommt man zu dem Methylentannincarbamid gemäß der Gleichung



Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Produkt durch Säuren gefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Auch andere Gerbstoffe geben mit Harnstoff und Formaldehyd oder über das Urethanverfahren Kondensationsprodukte. So bildet die Methylen-Harnstoffverbindung der Ratanhiagerbsäure ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt über 360°, desgleichen der Quebrachgerbsäure ein gelbbraunes Pulver, welches sich gegen 230° bräunt und bei höherer Temperatur zersetzt.

Es ist in obigen Beispielen nicht nötig, isoliertes Tannin zu verwenden, es können vielmehr direkt Auskochen gerbstoffhaltiger Substanzen verarbeitet werden. In diesem Falle wird zuvor durch Vorversuche die Lösung auf ihren Gerbstoffgehalt bestimmt, dann im molekularen Verhältnis mit Harnstoff bzw. Urethan und einem Überschuß von Formaldehyd und Säure versetzt.

Das Methylentannincarbamid passiert, wie durch eine Reihe therapeutischer Versuche festgestellt wurde, unzersetzt den Magen, übt also hier nicht wie Tannin eine Ätzwirkung auf die Magenschleimhäute aus, sondern kommt erst im alkalischen Darm zur Resorption und Wirkung. Insbesondere ist die günstige Beeinflussung bei akuten Darmkatarrhen auffallend, was vielleicht auf die bakterizide Wirkung des auftretenden Formaldehyds zurückzuführen ist. Das Methylentannincarbamid wie auch das Methylentanninurethan eignen sich außerdem zur externen Anwendung ganz besonders, da sie keine korrodierende Wirkung auf die Schleimhäute ausüben.

Aus den angeführten Gründen sollen die Präparate als Arzneimittel Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Ure-

thanen, darin bestehend, daß man auf molekulare Mengen von Tannin oder anderen Gerbstoffen und Carbamid bezw. Urethanen Form-

aldehyd bezw. Paraformaldehyd oder Methylaldehyd unter Zusatz von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

No. 164612. (V. 5648.) KL. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Thioharnstoffen.

Zusatz zum Patente 160273 vom 6. November 1903.

Vom 18. August 1904.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Bei dem Verfahren des Patentes 160273 wird Tannin mit einer molekularen Menge Carbamid oder Urethan mittelst Formaldehyd glatt zu reinem Methylen-tannincarbamid bezw. Carbaminsäure kondensiert.

Es ist nun weiter gefunden worden, daß in diesem Verfahren Harnstoff durch Thioharnstoffe unter Erzielung neuer Methylenverbindungen ersetzt werden kann. Die Kondensation geht hier etwas schwerer vor sich, man arbeitet daher zweckmäßig mit Kondensationsmitteln. Zur Herstellung dieser Thioharnstoffderivate verfährt man in folgender Weise.

Beispiel 1.

32 Teile Tannin werden in 100 Teilen Wasser gelöst; es werden zu dieser Lösung 50 Teile 25 prozentiger Salzsäure so zugefügt, daß eine klare Lösung verbleibt. Diesem Gemisch fügt man eine Lösung von 7,5 Teilen Thioharnstoff in 50 Teilen Wasser und sodann 32 Teile einer 40 prozentigen Formaldehydlösung zu. Nach einiger Zeit beginnt Trübung und Abscheidung des neuen Kondensationsproduktes. Isoliert und getrocknet bildet es ein lockeres gelbbraunes Pulver, das unlöslich in Aceton und schwer löslich in Alkohol ist. In kohlensauren Alkalien löst sich das Pulver leicht mit brauner Farbe auf. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 190 bis 200° C. Bei Aufbewahren des gut getrockneten Methylen-tanninthioharnstoffes entwickelt derselbe allmählich Schwefelwasserstoff. Für die Formel $C_{16}O_9H_{14}N_2S$ berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 6,8 pCt, gefunden 6,45 pCt; der Schwefelgehalt zu 7,805 pCt, gefunden 7,594 pCt.

Beispiel 2.

Verwendet man in vorstehendem Beispiel an Stelle des Thioharnstoffes 11,6 Teile Thio-

sinamin, so gelangt man zu dem Methylen-tanninthiosinamin. Es scheidet sich zunächst als dickes Öl ab, welches jedoch nach einigen Tagen zu einer festen Masse erstarrt. In seinem chemischen Verhalten schließt sich dieses eng dem Thioharnstoffderivat an. Sein Geruch erinnert an Knoblauch. Es bildet ein hellbraunes Pulver, welches keinen scharfen Schmelzpunkt aufweist.

Beispiel 3.

Ersetzt man in Beispiel 1 den Schwefelharnstoff durch 9 Teile Methylthioharnstoff, so erhält man den Methylen-tanninmethylthioharnstoff zunächst als dickes Öl, welches jedoch nach kurzer Zeit erstarrt. Es bildet ein hellbraunes Pulver.

Beispiel 4.

Bei Verwendung von 10,4 Teilen Äthylthiocarbamid in Beispiel 1 verbleibt das Methylen-tanninäthylthiocarbamid. Es bildet gleichfalls ein hellbraunes Pulver ohne bestimmten Schmelzpunkt.

Diese neuen Methylenverbindungen ergeben dieselben therapeutischen Effekte wie die gemäß dem Hauptpatent darstellbaren Produkte, sie sind aber insbesondere für externe Anwendung noch besser verwendbar und sollen daher als Arzneimittel Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 160273 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Kohlensäurederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Verfahren des Hauptpatentes den Harnstoff durch einen Thioharnstoff ersetzt.

No. 165980. (V. 5774.) KL. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

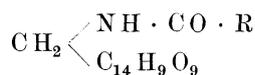
Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden.

*Zusatz zum Patente 160273 vom 6. November 1903. *)*

Vom 22. November 1904.

Ausgelegt den 10. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Nach den Arbeiten von Pulvermacher (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 25, S. 310) entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Acetamid bei Gegenwart von Salzsäure glatt das Methylendiacetamid. Im weiteren Ausbau des durch Patent 160273 geschützten Verfahrens ist nun gefunden worden, daß das Tannin auch befähigt ist, sich mit aliphatischen Säureamiden und Formaldehyd zu Methylen-Tannin-Säureamiden zu kondensieren. Diesen Produkten kommt die nachstehende allgemeine Formel zu



Die Kondensation geht hier wesentlich langsamer vor sich; man arbeitet daher am besten mit Kondensationsmitteln. Die technische Gewinnung dieser Produkte erfolgt in nachstehender Weise.

Beispiel 1.

32 Teile Tannin werden in 250 Teilen Wasser gelöst und dieser Lösung 30 Teile 25 prozentiger Salzsäure zugesetzt. Sodann mischt man 4,5 Teile Formamid und 32 Teile 40 prozentigen Formaldehyd hinzu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit krustig ab. Nach dem Zerkleinern, Auswaschen und Trocknen bildet das Methylen-Tannin-Formamid ein hellbraunes Pulver, welches in Wasser wie in Alkohol unlöslich ist.

Der Stickstoffgehalt berechnet sich für $\text{C}_{16} \text{H}_{13} \text{O}_{10} \text{N}$ auf 3,96 pCt, gefunden wurden 3,84 pCt.

Beispiel 2.

Treten an Stelle des Formamids in obigem Beispiel 5,9 Teile Acetamid, so erhält man

das Methylen-Tannin-Acetamid als ein hellbraunes Pulver.

Berechnet für $\text{C}_{17} \text{H}_{15} \text{O}_{10} \text{N}$: 3,56 pCt N, gefunden wurden 3,38 pCt.

Beispiel 3.

Kommen an Stelle des Formamids in Beispiel 1 7,3 Teile Propionamid in Anwendung, so entsteht das Methylen-Tannin-Propionamid. Gleichfalls ein hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Säureamide, welche in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind, läßt man in alkoholischer Lösung reagieren. An Stelle von Tannin können andere Gerbstoffe oder gerbstoffhaltige Lösungen zur Herstellung verwendet werden.

Die gesamten Produkte zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sie bräunen sich bei ungefähr 200°, um sich bei weiterem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung zu zersetzen. In Lösungen von kohlensauren Alkalien, von Borax wie auch essigsäurem Natron sind die Präparate leicht löslich und können hieraus durch Säuren wieder unverändert abgeschieden werden.

Die neuen Produkte weisen ähnliche therapeutisch wertvolle Eigenschaften auf wie die Harnstoffderivate und sollen deshalb gleichfalls arzneiliche Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 160273 geschützten Verfahrens zu Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem Verfahren des Hauptpatentes den Harnstoff und die Urethane durch andere aliphatische Säureamide ersetzt.

*) Früheres Zusatzpatent 164612.

No. 171788. (V. 5816.) Kl. 12 o. DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen.

*Zusatz zum Patente 160273 vom 6. November 1903. *)*

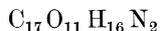
Vom 23. Dezember 1904.

Ausgelegt den 29. Januar 1906. — Erteilt den 23. April 1906.

Über das Verhalten von Formaldehyd zu Harnstoff liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor. Nach Goldschmidt (Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 29; S. 2438) reagieren 2 Mol. Harnstoff mit 3 Mol. Formaldehyd, während nach Tollens, loc. cit. S. 2751, 1 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Formaldehyd in Reaktion tritt. Andererseits ist in der Literatur bereits eine Methylengallussäure beschrieben worden, welche von Caro durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. Gallussäure bei Gegenwart von Salzsäure erhalten worden ist (Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft 25, S. 946).

Nach dem Gesagten war daher nicht vorzusehen, in welcher Weise Gallussäure an Stelle von Tannin des Hauptpatentes mit Harnstoff bei Gegenwart von Formaldehyd reagieren würde.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß 1 Mol. Harnstoff mit je 2 Mol. Gallussäure und Formaldehyd in Reaktion tritt und man so zu einer Methylen-Harnstoff-Gallussäure mit der Bruttoformel



kommt.

Zur Darstellung dieses neuen Kondensationsproduktes verfährt man wie folgt:

Beispiel:

37,6 Teile Gallussäure und 6 Teile Harnstoff werden in 300 Teilen 70prozentigem Spiritus gelöst. Hierzu gibt man 30 Teile 40prozentigen Formaldehyd und 150 Teile 25prozentige Salzsäure. Nach Verlauf von etwa 10 Stunden ist das Ganze zu einem Brei von feinen Nadelchen erstarrt. Da das Produkt in geringer Menge in Alkohol löslich ist, so verdünnt man zunächst mit 500 Teilen Wasser und läßt noch einige Zeit stehen.

Durch Waschen in der Filterpresse wird das Produkt von der Säure befreit, getrocknet und gepulvert.

Die Kondensation verläuft fast quantitativ. Die Methylen-Harnstoff-Gallussäure bildet ein hellgraues Pulver von intensiv bitterem Geschmack, das in Alkohol mäßig löslich, in Wasser nahezu unlöslich ist. In Lösungen von Natriumacetat und Soda ist es leicht löslich. Einen genauen Schmelzpunkt zeigt das Präparat nicht, gegen 210° erfolgt Verfärbung und Zersetzung.

Obige Formel verlangt 6,603 pCt Stickstoff, gefunden 6,814 pCt. Beim Übergießen mit Wasserstoffsperoxyd nimmt das Präparat nach kurzer Zeit eine scharlachrote Färbung an.

Mit Wismut verbindet sich dieses Derivat zu basischen Wismutsalzen, welche therapeutische Verwertung finden sollen. Insbesondere wird bei Anwendung des Präparates als Wundstreupulver der Heilungsprozeß selbst größerer Wundflächen außerordentlich günstig beeinflusst. Diese Tatsache ist nicht allein der austrocknenden Wirkung des Wismuts zuzuschreiben, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach der durch die Zersetzung bedingten Regenerierung des Formaldehyds, welcher eine desinfizierende Wirkung entfaltet.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 160273 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten einer aromatischen Oxykarbonsäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Gewinnung der Gallussäurederivate bei dem Verfahren des Hauptpatentes das Tannin durch Gallussäure ersetzt, wobei an Stelle von 1 Mol. Tannin 2 Mol. Gallussäure zur Anwendung gelangen.

*) Frühere Zusatzpatente: 164612 und 165980.

No. 180864. (L. 19420.) Kl. 12 o.

DR. RICHARD LAUCH UND DR. ARNOLD VOSWINKEL IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd.

Vom 31. März 1904.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 24. Dezember 1906.

Molekulare Mengen von Tannin und Harnstoff reagieren mit Formaldehyd unter Bildung von Tanninmethylenharnstoff (vergl. Patent 160273). Es ist nun gefunden worden, daß auch bromierte Tannine, die für sich allein mit Formaldehyd z. B. gemäß Patentschrift 125305 Methylendibromtannine geben, in Gegenwart molekularer Mengen von Harnstoff mit Formaldehyd zu Bromtanninmethylenharnstoffen führen. Die Reaktion verläuft vollkommen glatt. Diesen neuen Verbindungen kommt infolge des Bromgehaltes eine wesentlich andere therapeutische Wirkung zu als dem nicht bromierten Produkt des Patentes 160273 und sie stellen wertvolle therapeutische Präparate dar.

Der Nachweis, daß hier reine Methylenverbindungen vorliegen, läßt sich deutlich mit der Dibromverbindung (Beispiel 2) erbringen. Diese Verbindung löst sich leicht und vollkommen in absolutem Alkohol (die Monobromverbindung ist darin schwer bzw. unlöslich). Ihr Stickstoffgehalt wurde mit 5,53 pCt gefunden für berechnet 5,05 pCt auf Dibromtanninmethylenharnstoff bei 20 pCt gefundenem Bromgehalt für berechnet 28,9 pCt. Würde der in ihr enthaltene Stickstoff nur mechanisch beigemischt sein als Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Harnstoff, so würde sich diese Beimengung durch Unlöslichkeit in absolutem Alkohol bemerklich machen. Im übrigen lösen sich die neuen Verbindungen vollkommen in Alkali, während das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Harnstoff darin unlöslich ist.

Zur Herstellung der neuen Tanninpräparate verfährt man hier zweckmäßig wie folgt:

32 Teile Tannin werden in 60 Teilen hochprozentigen Alkohols gelöst und es werden in die abgekühlte Lösung 16 Teile Brom unter Kühlen und gutem Schütteln eingetragen. Das Brom löst sich unter Erwärmung auf und wird durch längeres Stehen (über Nacht) völlig absorbiert. Es wird zu der erhaltenen Lösung konzentrierte Salzsäure gegeben, bis sich die auf Zusatz von Salzsäure erst abscheidende und beim Schütteln sofort wieder auflösende Bromverbindung nur schwer wieder löst. Sollte dauernde Trübung der Lösung durch zu viel zugesetzte Salzsäure entstanden sein, so genügt ein geringer Zusatz von Alkohol, um wieder klare Lösung zu erzielen. Man verbraucht etwa 85 Teile konzentrierte Salzsäure. Hierzu gibt man 6 Teile Harnstoff, gelöst in 75 Teilen

Wasser. Die Mischung bleibt klar und wird andernfalls wieder durch einen geringen Zusatz von Alkohol zur klaren Lösung gebracht. Bei 10° werden bei weiterer guter Kühlung auf einmal 32 Teile Formaldehyd (40 proz.) zugegeben. Erst nach mehreren Minuten beginnt die klare Mischung sich zu trüben und es scheidet sich dann die Methylenverbindung in dicken, amorphen Flocken ab. Nach dem Stehenlassen über Nacht ist die Abscheidung vollständig. Es wird abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt stellt an der Luft getrocknet ein lockeres hellbräunlichgelbes Pulver dar, das durch Trocknen bei höherer Temperatur intensiv gelb gefärbt wird. Es schmilzt noch nicht bei 240° und es ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, es löst sich klar bei 50 bis 60° in kohlensaurem Alkali sowie mit borsäurem oder phosphorsaurem Natron. Es hat einen Bromgehalt von etwa 13 bis 15 pCt.

Wendet man im obigen Beispiel für 16 Teile Brom 32 Teile an, so ergibt sich bei Einhaltung der übrigen Bedingungen ein Kondensationsprodukt, das brauner aussieht, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol ist, daraus mit Wasser wieder abgeschieden werden kann und unter Zersetzung bei etwa 210° schmilzt. Auf Dibromtanninmethylenharnstoff berechnet Stickstoffgehalt 5,05 pCt, gefunden 5,35 pCt, 5,5 pCt. Bromgehalt berechnet 28,98 pCt, gefunden 25 pCt.

Noch höherer Bromzusatz in Beispiel 2 führt zu noch höher bromierten Kondensationsprodukten. Ebenso kann man Gemenge von nicht bromiertem Tannin mit der Monobromverbindung oder Gemenge von Mono- und Dibromverbindungen je nach Anwendung der Brommenge auf angewendetes Tannin verwenden, d. h. es lassen sich so obige Bedingungen selbstverständlich in gewissen Grenzen variieren. Für Bromtannin lassen sich auch Bromgerbstoffe anderer Herkunft verwenden, für Formaldehyd formaldehydgebende Substanzen.

Die gemäß vorliegendem Verfahren darstellbaren Bromverbindungen sind in vorzüglichster Weise geeignet für therapeutische Zwecke. Sie bilden lockere, zarte Pulver und sind so für sich oder vermengt mit Amylum, Zinkoxyd als auch in Pastenform anwendbar. Sie wirken infolge ihres Bromgehaltes antibakteriell, dazu sekretionsbeschränkend und austrocknend.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten bromierter Gerbstoffe mit Harnstoff und Formaldehyd, darin bestehend, daß man auf molekulare Mengen von bromiertem

Tannin oder anderen bromierten Gerbstoffen und Harnstoff Formaldehyd einwirken läßt.

A. P. 828908 vom 28. März 1904. Fr. P. 347656 vom 4. November 1904.

No. 188318. (H. 35814.) Kl. 12q. DR. HERM. HILDEBRANDT IN HALLE A/S.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxyverbindungen.

Vom 27. Juli 1905.

Ausgelegt den 15. April 1907. — Erteilt den 1. Juli 1907.

Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd sind in der Patentliteratur bereits mehrfach beschrieben und für pharmazeutische Zwecke vorgeschlagen worden. In der Patentschrift 104362, Kl. 12, ist das Methylendicotoin beschrieben, nach dem Verfahren der Patentschrift 104903, Kl. 12, wird ein Cotoinrest durch den Rest eines ein- oder mehrwertigen Phenols ersetzt.

Vom Cotoin ist nun bekannt, daß es die Darmgefäße erweitert, ohne adstringierende oder antiseptische Wirkungen zu zeigen (vergl. S. Fraenkel, Arzneimittelsynthese, Berlin, Springer, 2. Aufl. [1906], S. 361). Beim Methylencotointannin (Patentschrift 104903, Kl. 12) könnte die antiseptische Wirkung ebenso wie beim Methylendicotoin (Patentschrift 104362, Kl. 12) nur auf dem Gehalte an Formaldehyd beruhen. Besondere Versuche zeigten aber, daß dem Methylencotointannin keine sicher adstringierenden, wohl aber starke lokal reizende Wirkungen zukommen.

Auch die nach dem Verfahren der französischen Patentschrift 280850 von Brissonet dargestellte Kombination von Formaldehyd mit Guajakol und Tannin (vergl. hierzu Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 5. Bd. [1901], S. 733), sowie das nach der britischen Patentschrift 5650 vom Jahre 1899 unter Benutzung von Kreosot (vergl. Jahresbericht der Pharmacie N. F. Bd. 34 [1899], S. 356) dargestellte Kondensationsprodukt, endlich auch die entsprechenden Derivate des Eugenols und des Pyrogalloldimethyläthers zeigen keine sicher adstringierende, sondern eine stark reizende Wirkung. Das Cotoinderivat enthält, da Cotoin der 4-Methyläther des 2·4·6-Trioxybenzophenons ist, zwei freie Hydroxylgruppen, das Guajakol und Eugenolderivat, sowie das aus Kreosot — dieses besteht zum größten Teile aus Guajakol — entstehende enthält eine freie Hydroxylgruppe

und ein alkylsubstituiertes Hydroxyl; zwei alkylsubstituierte Hydroxylgruppen enthält das Derivat des Pyrogalloldimethyläthers.

Es wurde nun im Gegensatze hierzu gefunden, daß die aus Tannin, Formaldehyd und solchen Phenolen entstehenden Kondensationsprodukte, welche neben einer freien Hydroxylgruppe keine weitere freie oder substituierte Hydroxylgruppe enthalten — also die eigentlichen Monoxybenzyl-derivate des Tannins — infolge der Substitution durch den Methylenphenolrest in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße verstärkt die beträchtlichen adstringierenden Eigenschaften des Tannins ohne wesentliche Reizwirkungen besitzen. Außer dem Phenol selbst kommen hier in Betracht besonders Thymol, Carvacrol, Kresol, Xylenol, α - und β -Naphthol, ferner Salizylsäure und die Säureester der genannten Substanzen, wie Acetylthymol, Benzoylthymol, Acetylsalizylsäure.

Im Gegensatz zu den oben besprochenen Derivaten ist hier die durch die Gegenwart des Phenolrestes bedingte Reizwirkung so geringfügig, daß sie im alkalischen Darne die adstringierende Wirkung der Tanninkomponente nicht zu beeinträchtigen vermag. Der Vorzug aber dieser Derivate gegenüber dem Tannin besteht darin, daß sie infolge ihrer Unlöslichkeit in Säuren den Magen nicht belästigen und gegenüber den bekannten Kondensationsprodukten aus Tannin, Phenolderivaten und Formaldehyd, infolge des im Molekül enthaltenen Phenolrestes, im Darmkanale größere und sichere antiseptische Wirkung entfalten.

Diese therapeutische Wirkung ließ sich nicht voraussehen.

Beispiel 1.

Zur Darstellung der neuen Tanninpräparate verfährt man zweckmäßig so, daß die

alkoholische Lösung der Oxyverbindung mit der wäßrigen Lösung des Tannins vermischt und hierzu ein zwei- bis dreifacher Überschuß der berechneten Menge von 40 prozentiger Formaldehydlösung gegeben wird. Unter gutem Rühren gießt man die Mischung in die 20fache Menge konzentrierter Salzsäure, die sich nach dem angewendeten Tannin berechnet. Nach einigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so:

a) Tanninphenolmethan als ein lockeres weißliches Pulver, das unlöslich in Alkohol, löslich in Alkalien ist; es schmilzt noch nicht bei 240°.

b) Tanninthymolmethan ist ein schwach gefärbtes, geruchloses Pulver, das in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus mit Wasser nicht gefällt werden kann. Es ist in Alkalien löslich und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°.

An Stelle des Tannins lassen sich auch seine Bromsubstitutionsprodukte verwenden.

Beispiel 2.

Zur Darstellung dieser Bromtanninpräparate verfährt man derart, daß man Brom in die alkoholische Lösung des Tannins einträgt, diese Lösung nach einigem Stehen mit der alkoholischen Lösung der zu kondensierenden Oxyverbindung versetzt, Formaldehyd zugibt und mit Salzsäure ausfällt, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird. Dieser wird mit Wasser verdünnt, gut ausgewaschen und getrocknet. Man erhält so bei Anwendung von einem Molekul Brom auf ein Molekul Tannin:

a) Bromtanninphenolmethan als ein in Alkohol unlösliches Pulver, das noch nicht bei

240° schmilzt. Der Bromgehalt beträgt etwa 15 pCt.

b) Bromtannin-*o*-Kresolmethan bildet ein schwach gefärbtes Pulver, leicht löslich in Alkohol, aus einer solchen Lösung mit Wasser nicht fällbar; es zersetzt sich gegen 200° und riecht stark nach Jodoform.

c) Bromtanninthymolmethan, ein bräunliches Pulver, sehr leicht löslich in Alkohol, zersetzt sich gegen 200°. Bromgehalt etwa 14 pCt.

d) Bromtannin- β -Naphtholmethan, ein braunviolettes Pulver, leicht löslich in Alkohol, schmilzt gegen 190° unter Zersetzung.

Obiges Verfahren läßt sich in gewissem Sinne abändern. Für Tannin lassen sich Gerbstoffe anderer Herkunft anwenden. Ebenso lassen sich die erwähnten Oxyverbindungen durch Homologe und Analoge ersetzen. Die Präparate sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxyverbindungen, darin bestehend, daß man Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnde Mittel auf molekulare Mengen von Tannin bzw. anderer Gerbsäuren oder ihrer Bromderivate und von solchen Monohydroxyverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, welche neben der freien Hydroxylgruppe keine weitere durch Alkyl- oder andere Reste substituierte Hydroxylgruppe enthalten, bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt.

Fr. P. 375737 vom 15. März 1907.

PATENTANMELDUNG G. 20627. Kl. 12 p. ANTON GOUBEAU IN AUGSBURG.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Tannin und Formaldehyd.

Vom 29. November 1904.

Versagt April 1907.

Ausgelegt den 12. Februar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Tannin und Formaldehyd,

darin bestehend, daß man Tannin und käufliche Formaldehydlösung miteinander erwärmt.

No. 173729. (F. 20408.) KL. 12 o. FARBERWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Tannin-Zimtsäureverbindungen.

Vom 13. Juli 1905.

Ausgelegt den 22. März 1906. — Erteilt den 11. Juni 1906.

Es ist gelungen, eine antizymotisch wirkende Verbindung des Tannins mit Hilfe von Zimtsäure darzustellen. Die neue Verbindung vereinigt die adstringierende Wirkungsweise des Tannins mit derjenigen der Zimtsäure, indem sie im alkalischen Darmsaft in ihre Komponenten zerlegt wird. Auch die spezifische Wirkung der Zimtsäure gegenüber tuberkulösen Entzündungen kommt dann zur Geltung.

In der Patentschrift 133299 ist schon die Herstellung einer Verbindung aus Tannin und Zimtsäure beschrieben, die aber gleichzeitig als wesentlichen Bestandteil Guajakol enthält. Dementsprechend ist die Anwendungsmöglichkeit und Wirkung des dort beschriebenen Produkts eine ganz andere als diejenige der neuen Verbindung. Der Guajakolgehalt bedingt eine Giftigkeit, während die neue Verbindung ungiftig ist; jene Verbindung kann nur in kleinen Dosen bei der Allgemeinbehandlung der Tuberkulose zur Anwendung gelangen, während die neue Verbindung bei Darmkatarrhen jeglicher Art und besonders bei tuberkulösen Darmkatarrhen nützliche Verwendung gestattet.

Die Vereinigung von Tannin und Zimtsäure zu einer esterartigen Verbindung läßt sich durch wasserentziehende Mittel, wie Phosphor-pentachlorid, Phosphoroxychlorid, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid glatt durchführen, wobei das Essigsäureanhydrid, das die Kondensation unterstützt, gleichzeitig acetylierend wirkt.

Die Darstellung der Verbindung geschieht z. B. in folgender Weise:

In 15 kg Essigsäureanhydrid werden bei Wasserbadtemperatur 15 kg Tannin und nach erfolgter Lösung 7,5 kg Zimtsäure eingetragen.

Hierauf setzt man allmählich 10 kg Phosphor-pentachlorid zu. Die Reaktion vollzieht sich unter starker Salzsäureentwicklung. Man erwärmt so lange, bis eine durch Eingießen in kaltes Wasser erhaltene filtrierte Probe selbst an kochendheißes Wasser weder Zimtsäure noch Tannin abgibt. Die ganze Reaktionsmasse wird hierauf in kaltes Wasser eingetragen und so lange mit kaltem und schließlich mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Das abgesaugte Produkt wird dann bei 45° getrocknet.

Man erhält so ein Produkt, das aus dem Gemenge von Mono- und Diacetyl-Tannin-Zimtsäure besteht, und zwar scheint das höher acetylierte Produkt in dem Gemenge stets dann in größeren Mengen vorhanden zu sein, wenn bei der Darstellung die Reaktionstemperatur und -dauer höher bzw. länger gewählt wird. Das Produkt ist amorph, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, in heißem Alkohol löslich und durch Wasser wieder fällbar. Gegen heißes Wasser ist es beständig, durch verdünnte Alkalien wird es allmählich wieder in die Komponenten gespalten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tannin-Zimtsäureverbindungen, die durch Alkali aufspaltbar sind, darin bestehend, daß man Tannin und Zimtsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphor-pentachlorid, Phosphoroxychlorid, behandelt.

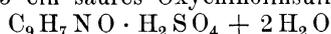
No. 187943. (F. 20275.) KL. 12 p. FRANZ FRITZSCHE & CO. IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren.

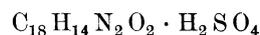
Vom 3. Juni 1905.

Ausgelegt den 31. Mai 1906. — Erteilt den 24. Juni 1907.

Das o-Oxychinolin bildet mit Säuren Salze. Beilstein führt in seinem Handbuche der organischen Chemie, 4. Auflage, Band IV (1899), Seite 273 und Ergänzungsband IV (1903), Seite 185 ein saures Oxychinolinsulfat



auf. Nach der amerikanischen Patentschrift 466708 soll man ein neutrales Oxychinolinsulfat



erhalten, wenn man 2 Mol. o-Oxychinolin und 1 Mol. Schwefelsäure in wäßriger Lösung am

Rückflußkühler kocht und das Wasser gegebenenfalls im Vakuum abdestilliert. Es wurde aber gefunden, daß man nach dieser Arbeitsweise nicht das neutrale o-Oxychinolinsulfat erhält, indem immer o-Oxychinolin mit den Wasserdämpfen, sei es im Vakuum, sei es unter gewöhnlichem Drucke, abdestilliert. Der Schmelzpunkt des Produktes wird im amerikanischen Patent mit 172 bis 173° angegeben, während das reine neutrale schwefelsaure o-Oxychinolin, nach dem vorliegenden Verfahren hergestellt, bei 177,5° schmilzt.

Wenn man versucht, andere neutrale o-Oxychinolinsalze derart herzustellen, daß man ganz allgemein 2 Mol. Oxychinolin und 1 Mol. einer zweibasischen Säure in Wasser oder Alkohol löst und alsdann das Lösungsmittel entweder im Vakuum oder bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert, so geht hierbei ebenfalls stets Oxychinolin über.

Es beruht dies einerseits darauf, daß die neutralen o-Oxychinolinsalze mehrbasischer Säuren in Lösung leicht in saure Salze und freies o-Oxychinolin dissoziieren. Andererseits ist freies o-Oxychinolin für sich und auch mit Lösungsmitteln leicht flüchtig.

Es wurde nun gefunden, daß sich neutrale o-Oxychinolinsalze mit mehrbasischen Säuren aus geeigneten alkoholischen, ätherischen und wäßrigen Lösungen leicht darstellen lassen, wenn man jedes Verdampfen des betreffenden Lösungsmittels vermeidet und die Mengenverhältnisse von Base, Säure und Lösungsmittel so wählt, daß das betreffende neutrale Salz aus der Lösung unmittelbar ausfällt.

Beispiel 1.

Neutrales o-Oxychinolinsulfat.

10,6 Teile Schwefelsäure von 65,5° Bé, 29 Teile o-Oxychinolin und 100 Teile Alkohol von 96 pCt werden zusammengegeben und bis zur Abscheidung des o-Oxychinolinsulfats sich selbst überlassen. Das Salz wird abfiltriert und bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet.

Das neutrale o-Oxychinolinsulfat von der Zusammensetzung



stellt ein prachtvoll gelbes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich und in absolutem Äther gänzlich unlöslich ist. Es hat einen Schmelzpunkt von 177,5°.

Beispiel 2.

Neutrales o-Oxychinolinphosphat.

12,0 Teile Phosphorsäure von 60° Bé., 55 Teile o-Oxychinolin und 200 Teile Alkohol

von 96 pCt werden zusammengegeben und wie das entsprechende Sulfat weiter verarbeitet. Das neutrale o-Oxychinolinphosphat von der Zusammensetzung

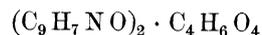


stellt ebenfalls ein gelbes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Äther unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 184°.

Beispiel 3.

Neutrales o-Oxychinolinsuccinat.

11,8 Teile Bernsteinsäure, 29 Teile o-Oxychinolin werden in 100 Teilen Äther (oder auch Alkohol) gelöst und wie oben weiter behandelt. Das neutrale o-Oxychinolinsuccinat

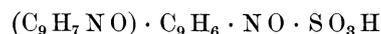


zeigt dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel wie das Sulfat und Phosphat. Sein Schmelzpunkt liegt bei 138°.

Beispiel 4.

o-Oxychinolinsulfosaures o-Oxychinolin.

45 Teile 8-Oxychinolin-7-sulfosäure und 29 Teile o-Oxychinolin werden mit 2500 Teilen Wasser bei 75° so lange digeriert, bis eine vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in prachtvoll atlasglänzenden Nadeln ab, welche bei niedriger Temperatur getrocknet werden. Das o-oxychinolinsulfosaure Salz von der Formel

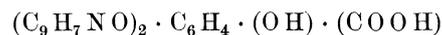


ist in Wasser schwerer, in Alkohol leichter löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 300°.

Beispiel 5.

Salizylsaures o-Oxychinolin.

13,8 Teile Salizylsäure, 29 Teile Oxychinolin und 100 Teile Alkohol von 96 pCt werden bei gewöhnlicher Temperatur zusammen gelöst und geben nach genügend langem Stehen das neutrale salizylsaure Salz



vom F. P. 113°, als gelbe in Blättchen kristallisierende Verbindung, die schwer löslich in Äther, Benzol und Alkohol, leicht löslich in Wasser ist.

Auf demselben Wege lassen sich auch die o-Oxychinolinsalze anderer organischer Säuren, wie Zimtsäure, Anissäure, Valeriansäure herstellen, welche sich analog den oben beschriebenen neutralen Salzen anorganischer mehrbasischer Säuren verhalten und in Lösung ebenfalls dissoziieren.

Die so erhältlichen neutralen Salze des o-Oxychinolins sind weder wie man bisher annahm, molekulare Gemische von freiem Oxychinolin mit dessen bekannten sauren Salzen, noch ist das eine Molekul Oxychinolin als „Kristallphenol“ in bekannter Weise lose gebunden. Allerdings kann man aus wäßrigen Lösungen durch Extraktionsmittel wie Äther, Benzin usw. oder mittelst überhitzten Wasserdampfes diesen Salzen genau 1 Mol. Oxychinolin entziehen.

Behandelt man aber die trockenen Salze mit wasserfreiem Äther oder wasserfreiem Benzin — beides Lösungsmittel für Oxychinolin —, so gelingt es nicht, den Salzen Oxychinolin zu entziehen.

Es folgt hieraus, daß es sich im vorliegenden Falle um echte neutrale Oxychinolinsalze handelt, welche in wäßriger Lösung in saures Oxychinolinsalz und freies Oxychinolin dissoziieren. Es wird von den aufgenommenen 2 oder 3 Mol. Oxychinolin genau 1 Mol. Oxychinolin abgespalten.

Die Dissoziation der betreffenden Lösungen ist um so vollständiger, je verdünnter die Lösungen und je höher die Temperatur ist.

Die neuen Salze besitzen infolge des einen labilen Oxychinolin-Molekuls wertvolle physiologisch, biologisch und therapeutisch verwendbare Eigenschaften und sollen in Medizin und Technik als Antiseptika und Antizymotika Anwendung finden. Im Gegensatz zum freien o-Oxychinolin sind dessen neutrale Salze leicht löslich in Wasser, reagieren vollkommen neutral und nur in dissoziiertem Zustande, also in Lösung, schwach sauer.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden molekularen Mengen von o-Oxychinolin und der betreffenden Säure mit einem Lösungsmittel wie Alkohol, Äther oder Wasser unterhalb der Verdampfungstemperatur des betreffenden Lösungsmittels und in einem solchen Verhältnis zusammenbringt, daß sich die neutralen Salze aus der Lösung unmittelbar abscheiden.

Fr. P. 366100 vom 11. Mai 1906. E. P. 11725 vom 19. Mai 1906 (Konvention vom 2. Juni 1905). Vergl. D. R. P. 88520 B. IV, S. 1147. Das darnach dargestellte Chinosol, das als chinophenylschwefelsaures resp. oxychinolinsulfosaures Calcium aufgefaßt wurde, hat sich durch die Untersuchungen von C. Brahm, Zeitschr. f. physiolog. Chem. als Oxychinolinsulfat herausgestellt.

No. 187869. (F. 21931.) Kl. 12 p. FRANZ FRITZSCHE & CO. IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung einer o-Oxychinolinsulfosäure.

Vom 28. Juni 1906.

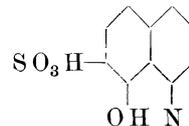
Ausgelegt den 7. Februar 1907. — Erteilt den 17. Juni 1907.

Bekanntlich erhält man beim Eintragen von o-Oxychinolin in abgekühlte rauchende Schwefelsäure die 8-Oxychinolin-5-sulfosäure (vergl. Journ. für prakt. Chemie N. F., Bd. 41 [1890], S. 33).

Ferner entsteht bei der Einwirkung von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von o-Oxychinolin bei gewöhnlicher Temperatur das saure Sulfat (vergl. Monatshefte für Chemie, Bd. 3 [1882], S. 539) und bei längerem Kochen unter Rückfluß, in Gegenwart von Wasser, das neutrale schwefelsaure Salz (vergl. die amerik. Patentschrift 466708).

Es wurde nun gefunden, daß, wenn man o-Oxychinolin bei einer wenig über dessen Schmelzpunkt (75 bis 76°) liegenden Temperatur mit Schwefelsäure von 66° Bé. behandelt, es in eine andere Sulfosäure vom Schmelzpunkt

310 bis 313° übergeführt wird, die Salze bildet, welche ebenso wie sie selbst sich durch wertvolle therapeutische Eigenschaften auszeichnen, und die vermutlich die in der Pharmazeutischen Zentralhalle, 35. Bd. (1894), S. 94/95 einer Oxychinolinsulfosäure gegebene Zusammensetzung, nämlich die einer 8-Oxychinolin-7-sulfosäure



besitzt.

Beispiel.

5 kg o-Oxychinolin werden geschmolzen und in 20 kg Schwefelsäure von 66° Bé. unter Rühren eingetragen; dabei steigt die Tempera-

tur auf etwa 90°. Die Masse bleibt etwa 3 Tage stehen, wobei sie durch Aufbewahrung an einem warmen Orte gegen zu schnelle Abkühlung geschützt wird. Alsdann ist die Bildung der Sulfosäure beendet. Das Reaktionsgemisch wird darauf in 100 bis 150 l Wasser eingetragen; hierbei fällt die Sulfosäure als feines hellgelbes Pulver aus. Dieses wird gewaschen, abgepreßt, getrocknet und zerrieben. Die neue Oxychinolinsulfosäure unterscheidet sich von den bekannten Sulfosäuren durch ihren bei 310 bis 313° liegenden Schmelzpunkt.

Die Säure stellt ein feines kristallinisches zitronengelbes Pulver dar und ist sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, löst sich aber etwas leichter in siedendem Wasser, woraus sie sich beim Abkühlen flockig ausscheidet. In Benzol ist die Sulfosäure unlöslich.

Das Kaliumsalz $C_9H_5N(OH)SO_3K$ wird erhalten, indem man molekulare Mengen der Säure und Kali zusammen löst; dasselbe ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus konzentrierten kochenden Lösungen in Form schöner, atlasglänzender Blättchen ab.

Auf analoge Weise erhält man z. B. das Natrium-, Barium- und Eisensalz.

Das Natriumsalz $C_9H_5N(OH)SO_3Na$ ist etwas schwerer löslich in Wasser als das Kaliumsalz und kristallisiert in derben Nadelchen.

Das Bariumsalz $[C_9H_5N(OH)SO_3]_2Ba$ ist ein schwer lösliches gelbes Pulver.

Das Eisensalz ist schön grün gefärbt und sehr leicht löslich in Wasser.

Das durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat darstellbare Silbersalz $C_9H_5N(OH)SO_3Ag$ ist ein unlösliches, hellgelbes, verhältnismäßig leichtes und lockeres Pulver, welches bei Gegenwart in Fäulnis übergegangener Stoffe Silber abscheidet, aber in reinem Zustande an Licht und Luft beständig ist.

Das Zinksalz $[C_9H_5N(OH)SO_3]_2Zn$, welches man durch Umsetzung des Natriumsalzes mit

Zinkacetat, und nachträglicher Reinigung nach bekannten Methoden, erhält, ist ein gelbliches, in Wasser und Alkohol unlösliches lockeres Pulver.

Das basische Wismutsalz $[C_9H_5N \cdot OH \cdot SO_3Bi(OH)_2]$ erhält man durch 10 stündiges Digerieren von molekularen Mengen frisch gefällten, rein ausgewaschenen und noch feuchten Wismuthydroxyd und der o-Oxychinolinsulfosäure, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt sind, auf dem Wasserbade. Nach der in üblicher Weise erfolgten Reinigung stellt es ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar.

Die o-Oxychinolinsulfosäure und ihre Salze sollen zu medizinischen, hygienischen und kosmetischen Zwecken Verwendung finden. So besitzt das Silbersalz als Abkömmling der o-Oxychinolinsulfosäure antiseptische Eigenschaften, und vermag z. B., wie oben erwähnt, in faulenden Flüssigkeiten Silber metallisch abzuscheiden. Das Zinksalz und Wismutsalz sollen für Hauptpulver und Salbenzusätze und ähnliche Zwecke, das Wismutsalz auch als Darmdesinfiziens Verwendung finden. Zu denselben Zwecken können auch die anderen Salze, z. B. das Natriumsalz, welches sehr milde wirkt, herangezogen werden.

Auch die 8-Oxychinolin-7-sulfosäure selbst eignet sich wegen ihrer Ungiftigkeit und ihres geringen Geschmacks als innerliches Mittel zur Desinfektion des Darmkanals sowie der Blase und der Harngänge.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung einer o-Oxychinolinsulfosäure, darin bestehend, daß man Schwefelsäure von 66° Bé. auf o-Oxychinolin bei einer wenig über dessen Schmelzpunkt liegenden Temperatur einwirken läßt.

No. 190956. (G. 23383.) Kl. 12 p. RICHARD GRIESE IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure.

Vom 6. Juni 1906.

Ausgelegt den 20. Juni 1907. — Erteilt den 23. September 1907.

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Überführung der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure der Patentschrift 72942, Kl. 12, in eine Verbindung, welche deren allgemeine innerliche Anwendung bzw. deren heilsamen Übergang in die Blutbahn mit der Wirksamkeit als innerliches Desinfektionsmittel ermöglicht.

Friedlaender. VIII.

Bisher haben die freie Säure und einige Salze derselben als äußerliches Desinfektionsmittel, z. B. als Wundstreupulver, Verwendung gefunden. Von dem Wismutsalz ist es bekannt, daß es innerlich als Mittel gegen Diarrhöen der Phthisiker benutzt werden kann (vergl. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, neue

Bearbeitung, Bd. II, S. 311); eine allgemeine innerliche Anwendung der Säure und ihrer Salze war aber wegen der damit verbundenen Schädigung auf den Magen und Störungen im Blutkreislauf ausgeschlossen.

Um die innerliche Anwendung der Jodoxychinolinsulfosäure als Antiseptikum zu ermöglichen, ist es vor allem erforderlich, sie in einen leichtlöslichen Zustand zu bringen, ohne ihre bakterizide Kraft zu beeinträchtigen und ohne den Appetit zu stören, vielmehr diese schädlichen Nebenwirkungen der bisher bekannten Derivate der Jodverbindung zu verhindern und die Assimilierung sowie das Eindringen in die Blutbahn zu ermöglichen.

Es wird dies erreicht, indem man das Ammoniumsalz der Jodoxychinolinsulfosäure mit Jodammonium zu einem Doppelsalz vereinigt.

Beispiel:

1 Teil 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure wird mit etwa 10 Teilen 25 prozentigem Ammoniak erhitzt. Man verjagt dann durch Abdampfen das überschüssige Ammoniak und erhält als Rückstand das Ammoniumsalz. Hierauf löst man molekulare Mengen dieses Ammoniumsalzes und Ammoniumjodid unter Erwärmen in Wasser auf. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz dieser zwei Verbindungen aus. Das an der Saugpumpe abgenutzte Produkt stellt ein orangefarbenes, blätterförmiges Pulver dar. Das Doppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim anhaltenden Kochen erleiden die Lösungen unter Abscheidung von Jod eine Zersetzung.

In Alkohol ist die Substanz sehr schwer löslich, dagegen in einer Mischung von Alkohol und Wasser etwas leichter löslich. In Äther, ferner Aceton, Petroläther, sowie in Xylol ist das Präparat unlöslich. Verhältnismäßig leicht löslich ist es dagegen in Eisessig. Die wäßrige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung

eine grünblaue Farbenreaktion. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung. Der Beginn der Zersetzung liegt bei etwa 225° C.

Das neue Doppelsalz besitzt, wie oben erwähnt, den Vorzug der leichten Löslichkeit und behält gleichzeitig die bakterizide Wirkung der einen Komponente bei.

Ferner wird aus ihm durch verdünnte Salzsäure Jod freigemacht. Dieselbe Eigenschaft hat auch die Salzsäure des Magens, wodurch das frei werdende Jod physiologische Wirkungen hervorruft. Das Doppelsalz besitzt demnach einerseits in therapeutischer Hinsicht die Eigenschaften eines Chinolinderivates, andererseits diejenigen eines Jodpräparates, unterscheidet sich also wesentlich von der freien Jodverbindung sowie den bisher bekannten Derivaten derselben.

Die erwähnten günstigen physiologischen Wirkungen werden u. a. dadurch bestätigt, daß das Doppelsalz des vorliegenden Verfahrens durch den Magen unter bedeutender Erhöhung des Appetits in die Blutbahn gelangt und teilweise durch die Lungen, Nieren usw. wieder ausgeschieden wird. Diese Eigenschaft fehlt den bekannten Präparaten ebenfalls.

Eine weitere neue therapeutische Wirkung besteht in der diagnostischen Eigenschaft des Doppelsalzes.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure, darin bestehend, daß man molekulare Mengen Ammoniumjodid und des Ammoniumsalzes der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure unter Erwärmen in Wasser auflöst und erkalten läßt.

Fr. P. 354007 vom 5. Mai 1905. Vergl. Loretin, D. R. P. 72942, 73415, sowie S. Fraenkel, 2. Aufl. S. 554.

No. 161663. KL. 12 o. G. HELL & COMP. IN TROPFAU.

Verfahren zur Reinigung sulfonierter Schwefelverbindungen der Mineralöle.

Vom 23. Dezember 1900.

Bei Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Mineralöle, welche schon von Natur aus oder erst durch künstliche Mittel einen Gehalt an sulfidisch gebundenem Schwefel besitzen, entsteht ein Reaktionsprodukt, das nach seiner Neutralisation mit anorganischen Basen ein Gemisch bildet von Sulfosalzen, sulfonartigen Körpern, anorganischen schwefligsauren und schwefelsauren Salzen und von chemisch noch nicht definierten Substanzen.

Zur weiteren Verarbeitung dieses neutralisierten Reaktionsgemisches ist vor allem die Abscheidung der anorganischen Salze notwendig. Diese wird am besten durch Dialysieren des erwähnten Reaktionsgemisches vor oder nach der Neutralisierung geschehen, wobei die organischen Substanzen als kolloidale Körper im Dialysator zurückbleiben.

Bei Anwendung des Osmoseverfahrens kann nun beobachtet werden, daß, je länger die Osmose dauert, desto mehr die anfänglich

rotbraune Farbe des zu osmosierenden, neutralisierten Reaktionsgemisches ins Schwarzbraune übergeht. Diese Farbenwandlung erreicht ihr Maximum nach dem Eindampfen der osmosierten Lösung. Da der die rotbraune Färbung des Endproduktes alterierende Körper ein Oxydationsprodukt ist, muß er in dem Endprodukte, dessen therapeutische Wirksamkeit seinen reduzierenden Eigenschaften zugeschrieben wird, als unnützer Ballast betrachtet werden, dessen Entfernung zur Erhöhung des Gehaltes an wirksameren Bestandteilen wünschenswert erscheint.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist es nun, diesen Körper, dessen Gegenwart schon an der Färbung und seiner die Konsistenz verdickenden Eigenschaft erkannt wird, zu entfernen.

Dieser Zweck wird erreicht durch Abcheidung aus dem osmosierten, neutralisierten, obenerwähnten Reaktionsprodukt mittelst Fällung durch Ätheralkohol.

Im folgenden soll die Erfindung an einem Beispiel erläutert werden. Das durch Osmose von anorganischen Salzen befreite oben erwähnte Reaktionsgemisch wird zur Konsistenz

eines dicken Extraktes eingedampft und dann in einem Gemisch von Äther und Weingeist oder analog wirkender Lösungsmittel gelöst, wobei der abzuschheidende Körper ungelöst bleibt und entweder von pulveriger oder klebrig-harzähnlicher Beschaffenheit ist. In Wasser ist diese Substanz unlöslich. Sie wird durch Filtration von der äther-weingeistigen Lösung getrennt, die dann zur gewünschten Konsistenz eingedampft wird.

Das nach dem vorliegenden Verfahren erhältliche Produkt besitzt auch Vorzüge vor dem Produkt, welches man, wie bekannt, ohne Dialyse durch Reinigung mit organischen Lösungsmitteln erhält, insofern es im Gegensatz zu diesem frei von unangenehmem Neben geruch ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung sulfonierter, künstlicher wie natürlicher Schwefelverbindungen der Mineralöle nach Entfernung der anorganischen Salze durch Dialyse, dadurch gekennzeichnet, daß die osmosierte Lösung eingedampft, darauf mit Ätheralkohol ausgezogen und die Lösung wiederum eingedampft wird.

No. 162059. (V. 5033.) KL. 12o. COMPAGNIE „MORANA“ SOCIÉTÉ ANONYME
IN ZÜRICH.

Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe.

Vom 14. März 1903.

Ausgelegt den 16. März 1905. — Erteilt den 5. Juni 1905.

Läßt man Ketone und Aldehyde in Gegenwart einer Lösung von Metallsulfiden, Polysulfiden, Sulphydraten oder Schwefelammonium aufeinander einwirken, so wird der Keton-sauerstoff durch Schwefel ersetzt und gleichzeitig tritt unter Wasseraustritt eine Kondensation an der $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ -Gruppe des Aldehydes ein.

Beispiel 1.

Läßt man auf 120 g Acetophenon 100 g einer 40prozentigen Formaldehydlösung in Gegenwart einer Lösung von 400 g Natrium- oder 200 g Kaliumsulfid oder 140 g Kaliumsulfhydrat in 3 kg Wasser einwirken, so erhält man ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$, welches mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und so von noch nicht umgewandeltem Acetophenon getrennt werden kann. Dieses Öl ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin,

schwerlöslich in Alkohol, leicht dagegen in Benzol. Es siedet unter 20 mm Druck zwischen 130 bis 140° nicht unzersetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt des angewendeten Ketons.

Schwefelbestimmung: 0,0575 g Substanz lieferte 0,0897 g BaSO_4 ;

berechnet:	gefunden:
21,62 pCt,	21,43 pCt.

Beispiel 2.

Ersetzt man das Acetophenon durch 180 g Benzophenon, so erhält man weiße Nadeln, welche sich in Alkohol leicht lösen, bei 36° schmelzen und denen die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}$ zukommt. Es ist hierbei ratsam, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Ausbeute etwa 55 pCt.

Schwefelbestimmung: 0,0539 g Substanz
lieferte 0,0590 g BaSO₄;

berechnet:	gefunden;
15,24 pCt,	15,02 pCt.

Beispiel 3.

Bringt man 60 g Aceton und 145 g Citral mit den oben angeführten Lösungen der Metallschwefelverbindungen in Reaktion, so erhält man ein gelb gefärbtes, schwach lauchartig riechendes Öl der Formel C₁₃H₂₀S, das unter 12 mm Druck bei 150 bis 153° siedet. Ausbeute 75 pCt.

Die Analyse dieses Öles hat folgende Werte ergeben:

0,1529 g Substanz lieferte 0,4212 g CO ₂
und 0,1353 g H ₂ O;
0,0476 g Substanz lieferte 0,0524 g BaSO ₄ ;

berechnet auf C ₁₃ H ₂₀ S:	gefunden
C 75,00 pCt,	75,08 pCt,
H 9,62 -	9,83 -
S 15,38 -	15,11 -
<u>100,00 pCt,</u>	<u>100,02 pCt.</u>

Die nach diesem Verfahren dargestellten Körper sollen in der Pharmazie Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde und Ketone in Gegenwart von Metallsulfiden, Polysulfiden oder Sulfhydraten aufeinander einwirken läßt.

Fr. P. 349833 vom 31. Dezember 1904.

No. 169356. (T. 8883.) KL. 12 o. SOCIÉTÉ ANONYME DE LA THYOLÉINE IN VERNIER-GENÈVE.

(Eingereicht von H. Terrisse und R. de Loriol.)

Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen.

Vom 29. April 1903.

Erloschen August 1907.

Ausgelegt den 15. Mai 1905. — Erteilt den 12. Februar 1906.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung der sogen. Ichthyolsulfosäuren bzw. der Gemische von Sulfosäuren mit Sulfonen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle erhalten werden, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsproduktes gewonnenen Gemisch mit der wäßrigen Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen.

Das Mineralöl, aus dem die nach vorliegendem Verfahren zu behandelnden sogenannten Ichthyolsulfosäuren dargestellt werden, wird aus den sogenannten Schissteinen (pierres chisteuses) gewonnen. Die Schissteine, die den Stinksteinen ähnlich sind, findet man in einigen Lagern im Juragebirge. Unterwirft man diese Schissteine der trockenen Destillation, so erhält man unter anderem ein Mineralöl, das chemisch gebundenen Schwefel enthält und mit Schwefelsäure behandelt lösliche Sulfosäuren liefert. Der Siedepunkt dieses Öles liegt zwischen 105 und 280°, das spezifische Gewicht ist 0,935 und die Analyse zeigt 10 pCt (9,96 pCt) chemisch gebundenen Schwefel an.

Verfahren zur Herstellung von Ichthyolsulfosäuren sind bekannt, ferner hat man auch die Ichthyolsulfosäuren in der verschiedensten Weise weiterverarbeitet. Die Weiterverarbeitung der sogenannten Ichthyolsulfosäuren geschah allgemein in der Weise, daß zunächst die Salze dieser Säuren hergestellt wurden, die dann von den Unreinigkeiten getrennt wurden. Trotz aller Bemühungen gelang es jedoch nach diesem Verfahren nicht, ein Produkt solcher Reinheit darzustellen, wie es für therapeutische Zwecke, die doch unbedingt Reinheit, genaue Dosierungsmöglichkeit und eine zuverlässige Wirkung des angewendeten Mittels voraussetzen, erforderlich ist. Auch bereitet die Trennung der einzelnen Salze Schwierigkeiten, die Verfahren sind zeitraubend, dann ist ein mehr oder weniger hoher Gehalt an Chlorammonium und ähnlicher Salze im Endprodukt kaum zu vermeiden, wodurch die therapeutische Wirkung des Produktes herabgesetzt wird.

Nach den bekannten Verfahren wird das Gemisch der Ichthyolsulfosäuren mit den Sulfonen zunächst ausgesalzen, neutralisiert, nach möglichster Entfernung der Salzlösung zur Trockene verdampft und mit Alkohol bzw.

mit Gemischen von Alkohol mit anderen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform, Benzol usw., getrennt. Diese Trennung ist eine recht unvollkommene und sie kann einen verschiedenartigen Verlauf nehmen, wie sich aus den eigenen Angaben der Erfinder dieser Verfahren ergibt.

Nach vorliegendem Verfahren ist man nun imstande, ein außerordentlich reines Produkt in verhältnismäßig einfacher Weise zu erhalten. Man erhält mittelst dieses Verfahren reine, in Wasser sehr leicht lösliche Präparate, und zwar auf billige und rasche Weise.

Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt:

Das Ichthyolöl, das mit Schwefelsäure behandelt wurde, wird mit Salzwasser bearbeitet, dekantiert, wie üblich mit Petroläther begossen, wiederum dekantiert. Diese so von Petroläther und von dem Gemisch von Säure, Wasser und Salz durch Dekantation zum größten Teil befreite Ichthyolsulfosäure wird nun ohne vorherige Neutralisation mit Äthyläther, Benzol usw. in einem Scheidetrichter mit oder ohne Anwendung von Wärme behandelt. Nach einem Tage tritt die Trennung in zwei Schichten ganz deutlich hervor. Man entfernt die wäßrige Schicht, die Säuren und Salz enthält, behandelt das im Äther, Benzol usw. gebliebene Gemisch von Sulfosäuren und Sulfonen mit Ammoniak, setzt etwas Wasser zu und verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbade; am Ende der Destillation läßt man Wasserdampf einwirken, um das überschüssige Ammoniak und die Lösungsmittel vom fertigen Produkte zu entfernen. Will man Präparate mit freien Sulfosäuren darstellen, so verfährt man ganz ähnlich, unterläßt aber die Zugabe von Ammoniak.

Die so erhaltenen Säuren oder Salze zeichnen sich durch ihre große Löslichkeit aus.

Beispiel.

10 kg Mineralölsulfosäure werden in einer mit Rührwerk versehenen Mischvorrichtung mit 15 kg Äthyläther behandelt und in einen mit einer Niveausäule versehenen Scheidetrichter gegossen.

Wenn die Trennung in zwei Schichten eingetreten ist, scheidet man die Schichten voneinander, indem man die untere einfach abgießt. (Diese Schicht enthält Wasser, Mineralsäure und Salze.)

Im Scheidetrichter bleibt das reine Gemisch von Sulfosäuren mit dem Lösungsmittel im Gewichte von ungefähr 23,5 kg zurück; nun fügt man zu diesem Gemisch 800 g 20 prozentige Ammoniaklösung und 1¹/₂ l destilliertes Wasser und gießt die rote Flüssigkeit in einen Destillationsapparat, in welchen man Wasserdampf einführen kann. Wenn der Äthyläther fast ganz abdestilliert ist, leitet man 1¹/₄ Stunde lang Wasserdampf durch das Produkt, bis Ammoniak- und Äthergeruch verschwunden sind. Ganz ähnlich arbeitet man mit Benzol und Toluol. Will man die Sulfosäuren frei erhalten, so ist die Arbeitsweise die gleiche, nur gibt man keine Ammoniaklösung zu.

Die Produkte bilden eine schwarzgelbe dicke, teerähnliche Flüssigkeit, die sich vollkommen und rasch mit graugelber Färbung in Wasser löst; Alkalien führen diese Färbung in eine braunrote über. Äther, Benzol, Toluol und Chloroform lösen die wasserhaltigen Produkte zum größten Teil und vollständig in ganz trockenem Zustande, Amylalkohol löst sie vollständig auf; in Alkohol und Aceton sind sie nur sehr wenig löslich. Sie können zu therapeutischen Zwecken verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsproduktes gewonnenen Gemisch mit der wäßrigen Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das erwähnte Gemisch ohne vorherige Neutralisation mit Äthern oder aromatischen Kohlenwasserstoffen behandelt, die entstehenden Schichten voneinander trennt und das verwendete Lösungsmittel eventuell nach dem Neutralisieren der Sulfosäuren abdestilliert.

Fr. P. 353708 vom 26. April 1905.

No. 164664. Kl. 12 p. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
 AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

**Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form
 enthaltenden Präparaten.**

Vom 22. März 1904.

Wenn Schwefel und Selen auf nassem Wege aus Verbindungen abgeschieden werden, befinden sie sich oft in einer Art kolloidalen Zustandes. In diesem Zustand sind aber die genannten Elemente nicht haltbar; sie gehen sehr schnell von selbst, sofort aber bei dem Versuche, sie in fester Form zu isolieren oder gar zu trocknen, in den gewöhnlichen, nicht kolloidalen, unlöslichen Zustand über (vergl. Debus, Chemical News, 57, 87, ferner Schulze, Journal f. prakt. Chemie [2] 32, 390).

Lobry de Bruyn (Chem. Zentralblatt 1900, II, 888) gibt eine Bildungsweise für sehr verdünnte Lösungen von kolloidalem Schwefel in gelatinösen Mitteln an, ohne aber daraus den kolloidalen Schwefel selbst zu isolieren. Eine Isolierung wäre Lobry de Bruyn schon deshalb nicht möglich gewesen, weil eine solche Lösung in Gelatine zwar etwas länger haltbar ist als der aus Thioschwefelsäure durch Ansäuern abgeschiedene kolloidale Schwefel, aber immerhin doch nicht länger als etwa eine halbe Stunde, denn schon nach einer Viertelstunde beginnt die Gelatine sich zu trüben.

In der britischen Patentschrift 19168/1903 ist ein Verfahren zur Herstellung kolloidaler Schwermetallsalze beschrieben. Dieses Verfahren ist ebensowenig wie die anderen Methoden zur Herstellung kolloider Substanzen einer allgemeinen Anwendung fähig. Nur durch den Versuch läßt sich feststellen, ob ein bestimmtes Verfahren zur Herstellung kolloidaler Körper sich auf eine bestimmte Substanz übertragen läßt oder nicht.

Es wurde nun gefunden, daß man Schwefel und Selen in kolloidalem Zustande in haltbarer, fester Form auf folgende Weise erhält:

Man stellt nach irgendeiner der bekannten Reaktionen Schwefel oder Selen auf nassem Wege her, und zwar bei Gegenwart kolloidaler Substanzen. Als solche erwiesen sich besonders brauchbar Eiweißkörper, eiweißähnliche Substanzen sowie deren Spaltungs- und Abbauprodukte. Die Elemente Selen und Schwefel entstehen dabei in kolloidaler Form, bleiben aber so lange in Lösung, als diese nicht sauer reagiert. Aus der rohen Reaktionsmischung fällt man durch Ansäuern kolloidalen Schwefel und Selen, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn und löst ihn wieder in Wasser unter Zusatz von äußerst geringen Mengen Alkali. Dies ist nötig, um anhaftende Spuren saurer Stoffe zu

neutralisieren. Die so erhaltene neutrale Lösung des gereinigten kolloidalen Schwefels und Selens kann event. noch der Dialyse unterworfen werden. Man gewinnt aus ihr kolloidalen Schwefel und Selen in fester Form, indem man sie unmittelbar eindampft oder mit Alkohol, einem Gemisch von Alkohol und Äther oder Aceton bis zur Ausfällung versetzt.

Nach vorstehender Methode kann kolloidaler Schwefel bzw. Selen in fester, haltbarer, wasserlöslicher Form von beliebig gewünschtem Gehalt an Schwefel bzw. Selen bis zu ungefähr 95 pCt Gehalt hergestellt werden. Als Nebenbestandteile sind darin außer Wasser noch Reste der angewandten Eiweißsubstanzen enthalten. Die Präparate sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Beispiel 1.

10 Teile Schwefelnatrium werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Dazu wird 1 Teil Albumin oder Albumose oder Pepton oder Gelatine gegeben und unter Umrühren zur Lösung gebracht. In diese Lösung leitet man schweflige Säure bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelnatriums ein. Der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen, abfiltriert und in Wasser unter Zugabe einer geringen Menge Alkali zur Lösung gebracht. Die Lösung wird nach event. vorhergegangener Dialyse eingedunstet.

Man erhält auf diese Weise den kolloidalen Schwefel als weißgraues, haltbares, amorphes Produkt, welches sich in Wasser zu einer milchigen, im durchfallenden Licht bläulich erscheinenden Flüssigkeit löst.

Beispiel 2.

1 Teil Albumin oder Albumose oder Pepton wird in 500 Teilen Wasser gelöst. Man trägt 10 Teile eines Natriumpolysulfids ein und säuert die Lösung mit Essigsäure an. Der erhaltene Niederschlag wird ausgewaschen und weiter behandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Man kann anstatt der Eiweißkörper oder deren Verdauungsprodukte auch Spaltungsprodukte, welche durch Alkali- oder Säurewirkung erhalten wurden, anwenden.

Beispiel 3.

In eine Lösung von 100 Teilen Schwefelnatrium in 500 Teilen Wasser werden 5 Teile lysalbinsaures Natrium eingetragen. Nachdem alles gelöst ist, wird schweflige Säure unter Rühren eingeleitet bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelnatriums. Der erhaltene Niederschlag wird absitzen gelassen, mehrmals mit Wasser gewaschen, in Wasser gelöst unter Zugabe von Alkali bis zur neutralen oder eben alkalischen Reaktion. Aus dieser Lösung erhält man den kolloidalen Schwefel in fester, haltbarer Form, wenn man sie eindunstet oder mit Aceton oder Alkohol und Äther bis zur Abscheidung des kolloidalen Schwefels versetzt.

Beispiel 4.

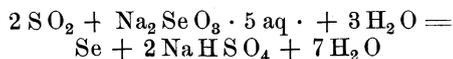
100 Teile Natriumthiosulfat werden in 1000 Teilen Wasser gelöst. Man gibt 5 Teile Albumin oder Albumose oder Pepton u. dergl. oder deren Zersetzungsprodukte hinzu, säuert an und behandelt den Niederschlag wie oben.

Beispiel 5.

2 Teile lysalbinsaures Natrium löst man in 1000 Teilen Wasser. Man läßt 50 Teile Chlorschwefel (S_2Cl_2) unter Umrühren einfließen. Vom abgesetzten Niederschlag hebert man ab und nimmt ihn mit verdünnter Natronlauge auf, filtriert von event. ausgeschiedenem unlöslichem Schwefel ab und säuert das Filtrat an. Man erhält einen weißen Niederschlag, welchen man auswäscht und wie oben weiter behandelt.

Beispiel 6.

2 Teile Albumin oder Pepton oder Albumose löst man in 50 Teilen Wasser. Dazu bringt man eine Lösung von 15 Teilen selenigsaurem Natrium in 250 Teilen Wasser und fügt diejenige Menge Schwefligsäurelösung auf einmal hinzu, welche der Gleichung



entspricht. Nach einiger Zeit beginnt, da die Reaktion sauer ist, von selbst die Abscheidung des kolloidalen Selen in Form eines roten

Niederschlages. Man kann die Reaktion durch Zugabe von etwa 100 Teilen konzentrierter Salzsäure beschleunigen und schnell zu Ende führen. Der erhaltene rote Niederschlag von Selen wird mit Wasser gewaschen und in Wasser unter Zugabe von ein wenig Alkali bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion zur Lösung gebracht. Die Lösung wird eingedunstet. Man erhält so das kolloidale Selen als rotbraune bis graue Masse, welche sich in Wasser zu einer blutroten, fluoreszierenden Flüssigkeit löst.

Beispiel 7.

Man löst 10 Teile selenigsaures Natrium in 500 Teilen Wasser, bringt dazu eine Lösung von 2 Teilen lysalbinsaurem Natrium in 50 Teilen Wasser und leitet unter Rühren schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit danach riecht. Zu der gelblichen Lösung, welche Selenitrithionsäure enthält, bringt man etwa 200 Teile konzentrierter Salzsäure. Nach kurzer Zeit scheidet sich das kolloidale Selen als roter Niederschlag ab, der, wie in Beispiel 1 angegeben ist, weiter behandelt wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenen Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel oder Selen aus ihren Verbindungen nach bekannten Reaktionen auf nassem Wege bei Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodukten abscheidet, die Lösung ansäuert, den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wieder in Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Alkali bis zur neutralen oder eben alkalischen Reaktion löst und endlich diese Lösung, gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse, eindunstet oder mittelst Alkoholen, eines Gemisches von Alkohol und Äther oder mittelst Aceton fällt.

Ein unter der Bezeichnung Sulfoid in den Handel kommendes Präparat scheint nach vorstehendem Verfahren dargestellt zu sein.

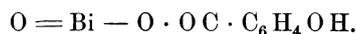
No. 168408. (C. 13749.) Kl. 12q. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
 AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalizylat.

Vom 1. Juli 1905.

Ausgelegt den 26. Oktober 1905. — Erteilt den 22. Januar 1906.

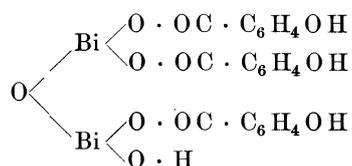
Im Handel befinden sich unter der Bezeichnung Wismutsalizylat zwei Präparate; das eine, Bismuthum salicylicum basicum oder Bismuthum subsalicylicum genannt, entspricht der chemischen Formel



Man bezeichnet dieses Salz am einfachsten als Wismutmonosalizylat. Das andere, das sogenannte neutrale Wismutsalz, soll der Formel des neutralen Salzes



entsprechen, wäre also als Wismuttrisalizylat anzusehen. Dieses Handelsprodukt ist aber durchaus kein einheitliches Salz, sondern ein Gemisch und besteht im wesentlichen aus viel Salizylsäure und Wismutsalizylat. Thiebault (Chemiker-Zeitung 1901, Repertorium II, S. 207) erhielt ein Salz mit $1\frac{1}{2}$ Molekulan Salizylsäure auf 1 Atom Wismut



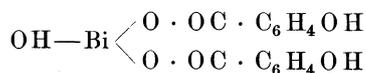
(eventuell + Kristallwasser) in Form eines rötlichgrauen Pulvers durch Kochen eines besonders hergestellten kristallisierten Wismutoxyds mit Salizylsäure und Wasser. Causse (Comptes rendus, 1891, Bd. 112, S. 1220; s. auch Chemiker-Zeitung 1891, Repertorium I, S. 162) hat die Herstellung eines Wismuttrisalizylats beschrieben, aber sein Präparat enthält überhaupt keine gebundene, sondern nur freie Salizylsäure, denn es gibt die gesamte Salizylsäure schon an kalten Äther oder Alkohol ab. Daß bei dem Verfahren von Causse Wismutsalizylat als Endprodukt überhaupt nicht entstehen kann, folgt daraus, daß diese Reaktion bei Gegenwart von Chlorammoniumlösung eingeführt wird. Chlorammoniumlösung aber zersetzt, wie gefunden wurde, Wismutsalizylat in Wismutoxychlorid und Ammoniumsalizylat.

Es wurde festgestellt, daß das Wismuttrisalizylat $\text{Bi}(\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{H})_3$ überhaupt nicht existenzfähig ist, daß es aber gelingt,

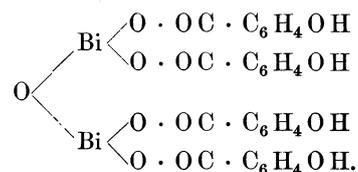
außer dem bereits bekannten Monosalizylat und $1\frac{1}{2}$ fachem Salizylat auch ein Disalizylat herzustellen. Bei der Umsetzung zwischen den normalen Wismutsalzen der Mineralsäuren, z. B. Wismutnitrat und salizylsaurem Natrium, entsteht nämlich nicht das zu erwartende Wismuttrisalizylat, sondern infolge der offenbaren Existenzunfähigkeit dieses Salzes ein Gemisch von Wismutdisalizylat mit freier Salizylsäure, aus welchem man das Wismutdisalizylat in reinem Zustand gewinnen kann, wenn man die Salizylsäure durch Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln oder durch vorsichtiges Neutralisieren weglöst. Versucht man aber, die Salizylsäure durch Auskochen mit Wasser zu entfernen, so erhält man als Endprodukt nicht das Wismutdisalizylat, sondern das Wismutmonosalizylat.

Beispiel:

970 Teile kristallisiertes Wismutnitrat werden in eine wäßrige Lösung von 1050 Teilen salizylsaurem Natrium eingetragen. Nachdem man mehrere Stunden lang die Masse durcheinandergerührt oder verrieben hat, gibt man verdünnte wäßrige Ammoniaklösung zu, bis die saure Reaktion gerade verschwunden ist. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mehrere Male mit kaltem Wasser und trocknet bei gewöhnlicher oder nur mäßig erhöhter Temperatur. Anstatt mit Ammoniak die freie Salizylsäure in Lösung zu bringen, kann man auch das rohe Reaktionsprodukt filtrieren und durch Extraktionsmittel, wie Alkohol, Äther, Chloroform, von freier Salizylsäure befreien. Da durch Wasser und Alkohol beim Erhitzen das Disalizylat zersetzt wird, extrahiert man zweckmäßig in der Kälte. Das so erhaltene Wismutdisalizylat ist ein weißes, nahezu geschmackloses Pulver, welches auf 1 Atom Wismut 2 Moleküle Salizylsäure enthält, entsprechend der Formel



oder



Ein mit kaltem Wasser hergestellter Auszug reagiert neutral; das Präparat enthält also keine freie Salizylsäure. Auch durch kalten Alkohol oder Äther wird dem Salz Salizylsäure nicht entzogen. Beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit heißem, wasserhaltigem Alkohol spaltet das Salz die Hälfte seiner Salizylsäure ab unter Bildung des bekannten Wismutmonosalizylats.

Für die therapeutische Anwendung hat das neue Salz besonders zwei Vorteile:

1. den höheren Salizylsäuregehalt,
2. die außerordentlich leichte Abspaltbarkeit der Hälfte seiner Salizylsäure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalizylat, darin bestehend, daß man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen salizylsauren Salzes umsetzt, dessen Base mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, und aus dem entstehenden Gemisch von Wismutdisalizylat und freier Salizylsäure diese durch vorsichtiges Neutralisieren oder durch Behandlung mit Alkohol, Äther oder einem anderen indifferenten Extraktionsmittel entfernt unter Vermeidung von solchen Temperaturerhöhungen, welche die weitere Zersetzung des Wismutdisalizylats in Salizylsäure und Wismutmonosalizylat herbeiführen.

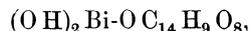
No. 172933. (C. 13783.) KL. 12q. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung eines Wismuttannats, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt.

Vom 14. Juli 1905.

Ausgelegt den 1. März 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Erhitzt man Wismuthydroxyd mit einer Tanninlösung, so erhält man das bekannte und in der Therapie angewendete Bismuthum subtannicum oder Wismutmonotannat:



welches dieser Formel nach 41 pCt Bi_2O_3 und in Wirklichkeit wenigstens 40 pCt Bi_2O_3 enthält.*)

Dasselbe Produkt entsteht, wenn Wismutnitrat mit dem dreifachen der äquimolekularen Menge gerbsauren Natriums gekocht wird. Vermeidet man jedoch bei dieser Umsetzung das Erwärmen, so erhält man, wie gefunden wurde, an Tannin reichere Wismuttannate, deren Zusammensetzung dem Wismutditannat $\text{BiOH}(\text{OC}_{14}\text{H}_9\text{O}_8)_2$ nahe kommt. Wie im Patent 168408 angegeben ist, erhält man bei der analogen Umsetzung zwischen Wismutsalzen und Natriumalizylat Wismutdisalizylat, welches sich beim Kochen in das bekannte Wismutmonosalizylat und Salizylsäure spaltet. Eine allgemeine Regel für organische Wismutsalze ergibt sich aber hieraus nicht, denn bei der Umsetzung von Wismutnitrat mit Natriumbenzoat erhält man ein Gemisch von Benzoessäure mit Wismutmonobenzoat, welches

beim Behandeln des Gemisches mit kaltem Alkohol und Äther zurückbleibt.

Beispiel:

Zu einer Lösung von 854 g Tannin und 340 g Soda in 4 l Wasser läßt man unter gutem Rühren eine Lösung von 322 g Wismutnitrat und 52 g Salpetersäure 43,3 pCt in 350 g Wasser laufen. Man rührt dann noch 5 bis 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, worauf man absaugt. Den Rückstand rührt man behufs Entfernung des überschüssigen Tannins und des gebildeten Salpeters 2 bis 3 mal mit Wasser an, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet bei etwa 40° .

Statt der salpetersauren Wismutnitratlösung kann man auch unmittelbar das kristallisierte Wismutnitrat anwenden.

Das erhaltene Produkt ist ein leichtes hellgelbes Pulver von sehr schwach säuerlichem Geschmack. Der kalte wäßrige Auszug reagiert ganz schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid schwache Blaufärbung. Es ist in kalter Natronlauge völlig löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure.

Der Gehalt an Bi_2O_3 beträgt etwa 20 pCt und schwankt oft um einige Prozent je nach dem Gehalt an Wasser, welches bei 100 bis 110° entweicht. Ein so getrocknetes Produkt enthält 24,7 pCt Bi_2O_3 , kommt also der obigen Formel des Wismutditannats, welches 26,8 pCt

*) S. „Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich nicht enthalten sind“, 2. Ausgabe, Berlin 1897, Selbstverlag des Deutschen Apothekervereins, S. 48/49.)

Bi_2O_3 enthält, nahe. Kocht man dieses Ditannat mit Wasser, so spaltet es ein Mol. Tannin ab und geht in das etwa 40 pCt Bi_2O_3 enthaltende Monotannat über.

Das neue Wismuttannat hat vor dem bisherigen Präparat eine bessere therapeutische Wirkung voraus, die außer auf dem höheren Tanningehalt vor allem darauf beruht, daß es die Hälfte seines Tanningehalts viel leichter abgibt als das bisherige Präparat; denn es zerfällt ja zunächst in ein Mol. Tannin und ein Mol. des bisherigen Präparates, welches sein Tannin schwerer abspaltet. Die therapeutische Wirkung beruht aber auf der Spaltung in die wirksamen Bestandteile. Die Wirkung

des neuen Wismuttannats ist infolgedessen eine stärkere und schnellere.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Wismuttannat, dadurch gekennzeichnet, daß man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen gerbsauren Salzes, dessen Basis mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, umsetzt und das ausgeschiedene Produkt mit Wasser oder einem anderen Tanninlösungsmittel wäscht und trocknet, indem man bei dem ganzen Prozeß Temperaturerhöhungen vermeidet.

No. 191385. (W. 26404.) Kl. 12 o. Dr. EMIL WÖRNER IN POSEN.

Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure.

Vom 26. September 1906.

Ausgelegt den 27. Juni 1907. — Erteilt den 30. September 1907.

Das Wismut bildet bekanntlich sehr leicht in Wasser unlösliche basische Salze.

Man kann daher Verbindungen der Cholsäure mit Wismut nicht dadurch herstellen, daß man in sonst üblicher Weise neutrale Wismutsalzlösungen mit einer Auflösung eines cholsauren Salzes umsetzt. Saure Wismutsalzlösungen sind ebenfalls nicht zu verwenden, da die Säure aus den cholsauren Salzen sofort die Cholsäure ausfällt.

Es wurde nun gefunden, daß man Wismutsalze der Cholsäure leicht erhalten kann, wenn man die in Wasser meist unlöslichen basischen Salze des Wismuts mit Auflösungen von cholsauren Salzen einige Zeit erwärmt. Es gelingt so, die Säure des Wismutsalzes völlig gegen Cholsäure auszutauschen. Ein Überchuß an cholsaurem Salz befördert die Reaktion erheblich.

Man kann von neutralen Wismutsalzen ausgehen, diese durch Behandeln mit Wasser in basische Salze überführen und diese frisch erhaltenen basischen Salze mit cholsauren Salzen umsetzen.

Beispiel 1.

1 kg basisch salpetersaures Wismut wird mit einer konz. wäßrigen Auflösung von 1 kg cholsaurem Natron zu einem feinen Brei verrührt und auf dem Dampfbade unter häufigem Durchrühren und Ersetzen des verdunsteten Wassers einige Stunden erhitzt. Man verdünnt dann das Reaktionsprodukt mit Wasser, rührt gut durch und läßt absetzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird durch

ein Filter abgossen. Der Rückstand wird dann in derselben Weise wiederholt mit Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Beispiel 2.

1 kg neutrales Wismutnitrat wird mit 3 kg Wasser fein verrührt und unter wiederholtem Schütteln einige Stunden stehen gelassen. Man gießt dann das saure Wasser ab, wäscht nochmals mit Wasser nach und führt dann das so erhaltene basische Salz durch Behandeln mit einer Lösung von 1 kg cholsaurem Natron in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise in das Wismutsalz der Cholsäure über.

Die so erhaltenen cholsauren Salze des Wismuts stellen gelblichweiße Pulver dar, die in Wasser ganz unlöslich sind. Sie unterscheiden sich voneinander durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Cholsäure, entsprechend dem Säuregehalt des zur Darstellung verwandten Wismutsalzes.

Die nach Beispiel 1 dargestellten Salze enthalten gegen 35 pCt Cholsäure, während Beispiel 2 solche mit ungefähr 65 pCt Cholsäure liefert.

Alkohol entzieht ihnen unter Zersetzung Cholsäure. In Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther sind sie ganz unlöslich.

Mineralsäuren zersetzen sie, das Wismutsalz der Mineralsäure geht in Lösung, Cholsäure bleibt ungelöst. Alkalien zersetzen sie ebenfalls unter Abscheidung von Wismuthydroxyd und Bildung von löslichen cholsauren Alkalien.

Die Salze sollen therapeutische Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Wismut-salzen der Cholsäure, dadurch gekennzeichnet,

daß basische Salze des Wismuts mit Auf-lösungen von cholsauren Salzen erhitzt werden.

No. 164663. (K. 20452.) Kl. 12p. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.

Vom 6. Dezember 1900.

Ausgelegt den 15. März 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

In den Patentschriften 129031 und 133587 ist die Darstellung von Eiweißspaltungsprodukten beschrieben, welchen die besondere Eigenschaft zukommt, aus den Schwermetallsalzen die Metalloxyde oder die Metalle selbst in kolloider Form abzuscheiden. In den Berichten der Chem. Ges. Bd. 35 [1902], S. 2206 bis 2218 und S. 2219 bis 2223 ist eine Anwendungsform dieser Eigenschaft zur Gewinnung von kolloidalem Silber- und Quecksilberoxyd beschrieben. Es wurde nun im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen gefunden, daß sich nach dem daselbst beschriebenen Verfahren auch das Wismutoxyd aus seinen Salzen in kolloidaler Form erhalten lassen kann.

Die Gewinnung dieses interessanten Produktes, welches zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden soll, wird durch folgende Beispiele erläutert:

Von einer Wismutnitratlösung, z. B. in Glycerin (50 g Nitrat in 200 cc Glycerin), werden 140 ccm mit etwas Wasser verdünnt zu einer Lösung von 100 g lysalbinsaurem Natron in 2000 ccm Wasser gegeben. Der sich abscheidende Niederschlag wird mit wenig reiner, 20prozentiger Natronlauge in Lösung gebracht, wobei stark alkalische Reaktion auftritt, dialysiert, bis alle Salpetersäure verschwunden und das Dialysationswasser nicht mehr alkalisch ist. Der Dialysatorinhalt wird im Vakuum zur Trockne verdampft. Das erhaltene Produkt enthält etwa 11 pCt Bi, es stellt ein helles, gelbes bis braungelbes Pulver dar, das sich äußerst leicht in Wasser bereits in der Kälte mit gelblicher Farbe löst. In der Lösung ist das Wismut ohne vorherige Zerstörung des Molekuls nicht nachzuweisen; durch Schwefelwasserstoff wird eine braune Färbung, aber keine Fällung bewirkt.

Wird in obigem Beispiele die doppelte Menge Wismutnitratlösung angewendet, so erhält man ein Präparat mit einem Gehalt von etwa 20 bis 22 pCt Bi. Auch unter Ver-

wendung der Protalbinsäure oder eines Gemisches von Protalbinsäure und Lysalbinsäure bzw. des Albumosenatriums (vergl. Patentschrift 133587) entstehen die Wismutoxydkolloide. Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen zeigen die gleichen Eigenschaften wie die nach dem Beispiele erhaltenen. Das mit Hilfe von Gelatosenatrium dargestellte Kolloid ist nicht so gut haltbar wie die übrigen. Der Gehalt der nach vorliegendem Verfahren dargestellten Präparate an Wismutoxyd hängt in erster Reihe von der angewendeten Menge des Wismutsalzes ab, selbstverständlich üben aber auch die als Ausgangsmaterial gewählten Eiweißprodukte und die besonderen, im Rahmen des Beispiels abgeänderten Arbeitsbedingungen einen Einfluß auf den Gehalt des Präparates an Wismutoxyd aus. Bei Verwendung von Eiweißspaltungsprodukten mit niedrigerem Molekulargewicht, die daher ein größeres Alkalibindungsvermögen besitzen, können auch Präparate mit einem Wismutgehalt bis zu 40 pCt erhalten werden.

Von dem in der Patentschrift 101683 beschriebenen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende charakteristisch darin, daß nach jenem salzartige Verbindungen, hier aber kolloidales Wismutoxyd erhalten wird. Das Wismutsalz der Patentschrift ist in Wasser schwieriger als das vorliegende Präparat löslich, hat einen bedeutend geringeren Gehalt an Wismut und besitzt dementsprechend eine hellere Farbe. Dieser Unterschied ist bedingt durch die Anwendung der hier gewählten Eiweißspaltungsprodukte und des Alkaliüberschusses gegenüber der aus dem verwendeten Wismutsalz freiwerdenden Säure.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Sub-

stanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den Patenten 129 031 und 133 587 darstellbaren Natriumsalze von Eiweißspaltungsprodukten mit bestimmten Mengen löslicher

Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlen-sauren oder ätzenden Alkalis versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt.

No. 172683. (K. 23600.) Kl. 12 p. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.

Zusatz zum Patente 164663 vom 6. Dezember 1900.

Vom 25. Juli 1902.

Ausgelegt den 26. Febrtar 1906. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Durch Patent 164 663 der Kl. 12 p ist ein Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form geschützt. Es besteht darin, daß man auf lösliche Wismutsalze in Gegenwart überschüssigen Alkalis die nach dem Verfahren der Patente 129 031 und 133 587 erhältlichen Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodukten einwirken läßt. Es wurde nun weiter gefunden, daß man zu Wismutpräparaten gleicher Beschaffenheit gelangt, wenn man die in der Patentschrift 117 269 beschriebene Wismuteiweißverbindung — Bismutose — mit verdünnter Natronlauge in der Wärme behandelt.

Es ist nicht erforderlich, die getrocknete Wismuteiweißverbindung zu verwenden; es genügt, wenn man die nach dem zuletzt genannten Verfahren dargestellten, sorgfältig ausgewaschenen Produkte in feuchtem Zustande anwendet. Löst man die Bismutose in Natronlauge auf, so läßt sich aus der erhaltenen Lösung durch Neutralisieren der Natronlauge die angewendete Wismutverbindung wieder unverändert ausfällen. Erwärmt man aber die Lösung, so wird nach einiger Zeit durch Neutralisation der Lauge aus der Lösung nichts mehr ausgefällt. Wenn dieser Zeitpunkt erreicht ist, so hat auch der Übergang des Wismuteiweißsalzes in das kolloidale Wismutoxyd stattgefunden.

Beispiel:

400 g einer nach dem Verfahren der Patentschrift 117 269 erhaltenen Wismuteiweißverbindung werden mit 1,350 l Wasser gut verrührt, dann mit 0,25 kg eisenfreier Natron-

lauge von 35 pCt NaOH versetzt und die dicklich gewordene Masse unter gutem Durcharbeiten auf 60° erwärmt. Unter fortwährendem Rühren steigert man nun die Temperatur ganz allmählich bis auf 80°, eventuell 90°, läßt absetzen, filtriert, dialysiert das Filtrat und verfährt weiter, wie in dem Beispiel des Patent 164 663 angegeben ist. Das auf diese Weise dargestellte Kolloid zeigt, abgesehen von einer etwas dunkleren Farbe, chemisch und physiologisch keine Unterschiede von dem gemäß Hauptpatent dargestellten Produkte.

Von dem aus der Patentschrift 101 683 bekannten Verfahren unterscheidet sich das vorliegende charakteristisch dadurch, daß nach jenem salzartige Verbindungen, hier aber kolloidales Wismutoxyd erhalten wird. Das bekannte Wismut-salz ist in Wasser schwieriger löslich als das vorliegende Präparat, hat einen bedeutend geringeren Gehalt an Wismut und besitzt dementsprechend eine hellere Farbe. Diese Unterschiede sind bedingt durch die besondere Wahl des Ausgangsmaterials.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 164 663 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren der Patentschrift 117 269 erhältlichen Wismuteiweißverbindungen in der Wärme mit verdünnter Natronlauge behandelt, die filtrierte Lösung dialysiert und alsdann zur Trockne, gegebenenfalls im Vakuum, eindampft.

No. 177109. (B. 41310.) KL. 12p. DR. ALBERT BUSCH IN BRAUNSCHWEIG.

Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismut-Eiweißpräparates.

Vom 1. November 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Trotz vielfacher Versuche, die Jodalkalien durch Präparate mit organisch gebundenem Jod zu ersetzen, haben die ersteren durch die letzteren nur sehr wenig verdrängt werden können.

Der Grund hierfür ist wohl hauptsächlich darin zu suchen, daß die meisten dieser Jodpräparate das Jod entweder zu locker gebunden enthalten, so daß die Wirkung zu energisch ist, oder sie enthalten das Jod in so fester molekularer Bindung, daß sie vom Organismus nicht mehr aufgeschlossen werden, und das Jod nicht zur Resorption gelangt.

Die Jodalkalien werden nun bei innerlicher Aufnahme von allen Schleimhäuten rapide resorbiert und erscheinen schon nach kurzer Zeit im Urin, Speichel und den meisten anderen Körperflüssigkeiten wieder. Es ist daher erklärlich, daß bei ihrer Aufnahme besonders auch der Magen in unerwünschter Weise angegriffen wird, wodurch bei längerem Gebrauch Verdauungsbeschwerden herbeigeführt werden; andererseits verhindert auch der in vielen Fällen sich einstellende Jodismus eine dauernde Verabreichung der Jodalkalien.

Es ist nun gelungen, Verbindungen von Eiweißkörpern mit Jodwismut herzustellen, welche den Magen fast unangegriffen passieren und im Darmtraktus, besonders im alkalischen pankreatischen Darmsafts leicht aufgeschlossen werden, also eine Applikation von Jod bezw. Jodalkali mit Umgehung des Magens gestatten.

Bekanntlich werden Albuminate durch eine Lösung von Kaliumwismutjodid ähnlich wie Alkaloide vollständig ausgefällt (vergl. Beilstein, Handb. der Organ. Chemie, 3. Aufl., 1899, Bd. IV, S. 1588).

Versetzt man also eine wäßrige, mäßig konzentrierte Lösung von Eiweiß, z. B. eine Kaseinnatriumlösung, mit einer schwach sauren wäßrigen Lösung des Wismutjodid-Jodkaliumdoppelsalzes, so entsteht ein orangefarbiger käsiger Niederschlag. Während dieser, frisch gefällt, durch den Magensaft ziemlich leicht angegriffen bezw. zersetzt wird, ist dies bei dem längere Zeit auf 100 bis 130° erhitztem Niederschlag nur noch sehr wenig der Fall. Trocknet man den Niederschlag 8 bis 10 Stunden bei 100 bis 130°, so wird er in Magensäure fast unlöslich, während seine Löslichkeit in schwach alkalischen Flüssigkeiten erhalten bleibt. Das Jod findet sich in letzterem Falle in der Lösung in Form von Jodalkali.

Die Herstellung dieser in schwach sauren Flüssigkeiten wenig, in alkalischen leicht löslichen Jodwismut-Eiweißverbindungen kann in folgender Weise geschehen:

Beispiel 1.

10 kg Kaseinnatrium werden in etwa 250 l Wasser in der Wärme gelöst, und die Lösung abkühlen gelassen. Andererseits löst man 0,4 kg basisches Wismutnitrat (Magisterium Bismuthi) in 10 kg siedendem Wasser unter Zusatz der für die Lösung eben erforderlichen Menge verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung fügt man nach dem Erkalten unter Rühren allmählich zu einer Auflösung von 2 kg Jodkalium in möglichst wenig Wasser und vereinigt die gelbrote, völlig klare Mischung mit der Kaseinnatriumlösung unter starkem Rühren. Es entsteht ein orangefarbiger käsiger Niederschlag, der abgepreßt und mit Wasser, zuletzt mit wenig starkem Alkohol gewaschen wird. Er wird darauf 8 bis 10 Stunden bei 100 bis 130° erhitzt und nach dem Erkalten gepulvert. Das Produkt stellt ein eigelbes bis orangefarbiges Pulver dar.

Beispiel 2.

10 kg trockenes Hühnereiweiß werden in etwa 250 l lauwarmem Wasser gelöst, und zu dieser Lösung die in Beispiel 1 angegebene Lösung des Wismutjodid-Jodkaliumdoppelsalzes unter Rühren hinzugefügt. Es entsteht ein orangefarbiger Niederschlag, dessen Menge beim Einleiten von Dampf in die Lösung noch vermehrt wird. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser bezw. mit Wasser und Alkohol aus. Er wird hierauf 8 bis 10 Stunden bei 100 bis 130° getrocknet und nach dem Erkalten gemahlen. Das Produkt stellt ein eigelbes bis orangefarbiges Pulver dar. Die Menge des Wismutjodid-Jodkaliumdoppelsalzes kann in beiden Fällen in gewissen Grenzen variiert werden, ohne daß der Charakter der Endprodukte — abgesehen vom Wismut- und Jodgehalte — wesentlich geändert wird. Nach Analysen enthalten die nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Produkte eine Jodmenge, welche, auf Jodnatrium berechnet, etwa 9,5 bis 10 Gewichtsprozente beträgt.

Das Erhitzen des Niederschlages kann in der üblichen Weise in Luftbädern mit oder ohne Evakuieren oder auch so geschehen, daß

man den durch Vortrocknen vom Wasser befreiten Niederschlag in indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol usw., in Druckgefäßen oder offenen Kesseln unter Rückfluß auf die angegebene Temperatur (100 bis 130°) erhitzt. Die Präparate sollen in der Medizin besonders da Anwendung finden, wo eine lang andauernde Darreichung geringer Jodmengen indiziert ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismut-Eiweißpräparates, darin bestehend, daß man den in bekannter Weise durch Fällung von Eiweißkörpern mit Wismutjodid-Jodkaliumlösung erhältlichen Niederschlag für sich oder in Gegenwart von indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol oder dergl., auf Temperaturen von 100 bis 130° erhitzt.

No. 189478. (B. 42506.) Kl. 12 p. DR. ALBERT BUSCH IN BRAUNSCHWEIG.

Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen.

Zusatz zum Patente 177109 vom 1. November 1905.

Vom 14. März 1906.

Ausgelegt den 30. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Durch das Hauptpatent 177109 ist ein Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwerlöslichen Jodwismut-Eiweißpräparates geschützt.

Es wurde nun gefunden, daß man die Schwerlöslichkeit derartiger Präparate, zumal in sauren Flüssigkeiten, noch wesentlich erhöhen kann, wenn man auf sie Formaldehyd in geeigneter Weise einwirken läßt. Hierdurch wird erreicht, daß die Quellbarkeit der pulverförmigen Präparate auf ein Minimum reduziert wird, so daß sie sich außer für innerlichen medizinischen Gebrauch auch mit gutem Erfolge als Streupulver für dermatologische Zwecke usw. verwenden lassen.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird auf die antiseptische Wirkung der geringen Mengen Formaldehyd, die von den Jodwismut-Eiweißverbindungen gebunden werden, weder Wert gelegt, noch ist diese in namhaftem Grade bemerkbar; der Formaldehyd spielt hier nur die oben erwähnte Rolle, die Präparate noch schwerer löslich und daher weniger quellbar zu machen, wodurch besonders die physikalischen Eigenschaften verändert werden, während die therapeutischen dieselben bleiben.

Es ist zwar bekannt, daß Eiweißkörper ganz allgemein durch die Einwirkung von Formaldehyd gehärtet und in Wasser unlöslich gemacht werden, wobei größere oder geringere Mengen Formaldehyd von den betreffenden Eiweißkörpern mehr oder weniger fest gebunden werden (vergl. z. B. die Patentschriften 91505, Kl. 22, 104237, Kl. 30 und 122098, Kl. 12 p), und aus der Patentschrift 150201, Kl. 12 p ist es auch bekannt, Wismuteiweißverbindungen durch Einwirkung von Formaldehyd ihrer Quellbarkeit in Wasser zu

berauben, ohne daß die sonstigen therapeutischen Eigenschaften der Wismuteiweißverbindung beeinträchtigt werden.

Jedoch unterscheidet sich die Formaldehyd-Wismuteiweißverbindung der Patentschrift 150201 von dem Produkt des vorliegenden Verfahrens durch ihre Zusammensetzung und Wirkungsweise. Sie enthält einerseits kein Jod und wirkt andererseits wie eine unlösliche Wismutverbindung, denn auf die Wirkungen des Formaldehyds als Antiseptikum wird nach den Angaben der Patentschrift kein Wert gelegt.

Nach dem vorliegenden Verfahren dagegen wird durch Einwirkung auf die Jodwismut-Eiweißverbindung des Patentes 177109 ein Präparat gewonnen, dem zwar ebenfalls die Quellbarkeit in Wasser zum größten Teil genommen ist, jedoch geht durch diese Behandlung dem Präparat die Fähigkeit, sich mit alkalisch reagierenden Flüssigkeiten umzusetzen, nicht verloren. Wird nämlich die Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindung als Streupulver, z. B. zur Desinfektion einer eiternden Wunde benutzt, so wird sie durch den alkalisch reagierenden Eiter in der Weise zerlegt, daß aus ihr Jod in Form von Jodalkali in Freiheit gesetzt wird, aus dem allmählich freies Jod entwickelt wird.

Die Wirkungsweise der Formaldehyd-Wismuteiweißverbindung der Patentschrift 150201 kann also nur die einer unlöslichen Wismutverbindung sein, während beim Formaldehyd-Jodwismuteiweiß das Wismuteiweiß nur als Vehikel für das Jod in Betracht kommt, und die Verbindung nur durch ihren Jodgehalt wirken soll.

Beispiel:

Der aus 1 kg Eiweiß (Albumen ovi, Kasein usw.) durch Jodkalium-Wismutjodidlösung nach Angaben des Hauptpatentes frisch ausgefallte Niederschlag wird abkoliert, abgepreßt und mit wenig Wasser zu einer Paste angeschlämmt. Hierzu setzt man etwa 0,4 kg Formaldehyd (40 prozentige Lösung) und läßt 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, dann koliert man den Niederschlag wiederum ab, preßt und trocknet ihn, wie im Hauptpatent ausführlich beschrieben. Statt den frischgefällten Niederschlag aus Eiweiß- und Jodkalium-Wismutjodidlösung der Behandlung mit Formaldehydlösung zu unterwerfen, kann man mit gleichem Erfolge das nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhaltene fertige, fein gepulverte Produkt mit Formaldehyd in den oben angegebenen Verhältnissen 1 bis 2 Tage digerieren und dann trocknen.

Das Aussehen der Präparate des Hauptpatentes wird durch die Behandlung mit Formaldehyd nicht merklich verändert. Formaldehyd ist in den fertigen Präparaten nachweisbar, doch ist die Menge desselben gering.

Patent-Ansprüche:

1. Die Behandlung des nach dem Verfahren des Patent 177109 erhaltenen Jodwismut-Eiweißpräparates in wäßriger Suspension mit Formaldehyd, zum Zwecke, die Quellbarkeit des Präparates zu vermindern.
2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 dahin, daß die Behandlung mit Formaldehyd schon an dem frischgefällten Niederschlag aus Eiweiß- und Wismutjodid-Jodkaliumlösung vorgenommen wird.

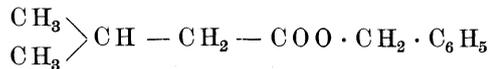
No. 165897. (F. 19184.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester.

Vom 16. Juni 1904.

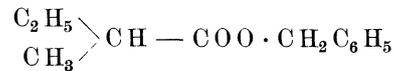
Ausgelegt den 24. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß der Isovaleriansäurebenzylester der Formel:



wertvolle therapeutische Eigenschaften besitzt. Dieser neue Ester wird vom Magen aus sehr gut vertragen und vorzüglich resorbiert. Vor den bekannten Isovaleriansäurederivaten zeichnet er sich besonders durch seinen angenehmen, aromatischen Geruch und seine vollständige Unschädlichkeit gegen die Magenschleimheit aus. Infolge dieser guten Eigenschaften hat sich der neue Ester als ein wertvolles Sedativum erwiesen.

In Minde's Manuale der neuen Arzneimittel, S. 244, ist ein als Validol bezeichneter Körper beschrieben, der als ein Valeriansäurementhylester angesprochen wird. Dieser Körper ist jedoch tatsächlich kein neues Individuum, sondern ein Gemisch von verschiedenen Körpern mit Valeriansäurementhylester. Diesem Gemisch fehlt außerdem die im Isovaleriansäurebenzylester vorhandene relativ wirksame Benzylgruppe. Von dem in Bull. soc. chem. 1896, S. 297 erwähnten „Valérate de benzyle“ von der Formel



unterscheidet sich das neue Produkt schon chemisch dadurch, daß es ein Derivat der β -Dimethylpropionsäure und nicht wie der zuerst erwähnte Ester, ein solches der Methyläthyllessigsäure ist. Das im Bulletin beschriebene Präparat ist ein optisch aktiver Körper, aus aktiver Valeriansäure hergestellt, von der eine physiologische Wirkung im Gegensatz zu der das Ausgangsmaterial des neuen Esters bildende Isovaleriansäure, der sog. Baldriansäure, nicht bekannt ist.

Zur Darstellung der neuen Verbindung verfährt man in der Weise, daß man Benzylalkohol oder seine Derivate mit Isovaleriansäure oder ihren Derivaten nach einer der für die Darstellung von Estern üblichen Methoden verestert.

Beispiel 1.

25 Teile Benzylchlorid und 25,2 Teile isovaleriansaures Natrium werden im Ölbade am Rückflußkühler auf 160° erhitzt. Die erkaltete Masse wird darauf mit Benzol und

Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Die wäßrige Salzlösung wird von der Benzollösung des Esters getrennt, letztere durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von anhaftender Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Benzol abdestilliert und das zurückbleibende Öl einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Der Isovaleriansäurebenzylester siedet bei 136° unter 25 mm Druck. Er stellt ein farbloses, angenehm riechendes Öl dar.

In dem obigen Beispiel kann das Benzylchlorid mit demselben Erfolge durch die äquivalente Menge Benzylbromid oder Benzyljodid ersetzt werden.

Anstatt des isovaleriansauren Natriums kann auch das Kaliumsalz oder können andere Salze der Isovaleriansäure verwendet werden.

Beispiel 2.

Zu einer Lösung von 10,8 Teilen Benzylalkohol und 7,9 Teilen reinem Pyridin in 20 Teile trockenem Benzol läßt man langsam und unter Rühren eine Lösung von 13,05 Teile Isovalerylchlorid in 20 Teilen trockenem Benzol einlaufen. Unter Erwärmen beginnt die Umsetzung zu Isovaleriansäurebenzylester und salzsaurem Pyridin, welches sich als weiße Kristallmasse aus der Lösung abscheidet. Man erwärmt darauf die Reaktionsmasse noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, läßt erkalten und fügt Eiswasser und überschüssige verdünnte Salzsäure hinzu. Beim Schütteln unter Mischung geht das salzsaure Pyridin in Lösung. Die Benzollösung des neuen Esters wird von der wäßrigen Schicht getrennt, nochmals mit stark verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, isoliert über Chlorcalcium getrocknet und aus der so erhaltenen Lösung der Isovaleriansäurebenzylester, wie in Beispiel 1 beschrieben, gewonnen.

Beispiel 3.

Eine Mischung von 11 Teilen Isovaleriansäure und 10 Teilen Benzylalkohol wird vorsichtig mit 1,1 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die so erhaltene Mischung 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Nachdem die Reaktion beendet ist, wird die Reaktionsmasse in Eiswasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und der Isovaleriansäurebenzylester nach Entfernung des Äthers im Vakuum destilliert.

Die Esterifizierung kann auch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine erwärmte Mischung von Isovaleriansäure und Benzylalkohol erfolgen.

Beispiel 4.

108 Teile Benzylalkohol und 129 Teile Chinolin werden in der vierfachen Menge trockenem Benzol gelöst und in die so erhaltene Lösung unter Abkühlen und Rühren 99 Teile Phosgen eingeleitet. Zur Lösung des während der Reaktion ausgeschiedenen salzsauren Chinolins fügt man darauf Wasser zu, wäscht die von der wäßrigen Schicht getrennte Benzollösung mit Wasser aus, trocknet sie über Chlorcalcium und destilliert das Benzol im Vakuum ab. Dem zurückbleibenden Benzylchlorameisenester der Formel $\text{Cl}-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ erhitzt man darauf etwa 6 Stunden mit der äquivalenten Menge isovaleriansaurem Natrium auf etwa 160° und isoliert aus dem Reaktionsprodukt den Isovaleriansäurebenzylester wie in Beispiel 1 angegeben ist.

Beispiel 5.

19 Teile Isovaleriansäureanhydrid werden zusammen mit 11 Teilen Benzylalkohol 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Aus der so erhaltenen Reaktionsmasse wird darauf der Isovaleriansäurebenzylester durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester, darin bestehend, daß man Benzylalkohol oder dessen zur Darstellung von Benzylestern geeignete Derivate auf Isovaleriansäure oder ihre Derivate einwirken läßt.

No. 185962. (K. 31481.) KL. 12o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von α -Bromisovalerianylharnstoff.

Vom 3. März 1906.

Ausgelegt den 11. Februar 1907. — Erteilt den 29. April 1907.

Die bis jetzt bekannten therapeutisch angewendeten Verbindungen der Valeriansäure und α -Bromisovaleriansäure, besonders deren dialkylierte Amide, haben ihre therapeutische Wirksamkeit nicht sowohl in der schlafmachenden Richtung als vielmehr in der Richtung der typischen Baldrianwirkung entfaltet (vergl. Kionka, Deutsche med. Wochenschrift 1901, S. 849, und D. R. P. 129967/12).

Es wurde nun gefunden, daß durch Festlegen der Carboxylgruppe in der Bromisovaleriansäure durch Harnstoff ein in der Literatur bis jetzt noch nicht beschriebener neuer Körper erhalten wird, der frei von allen schädlichen Nebenwirkungen die Baldrianwirkung nicht mehr besitzt, sondern ein ausgezeichnetes Schlafmittel darstellt, das in allen denjenigen Fällen von Schlaflosigkeit angewendet werden kann, deren Ursachen nicht körperliche Schmerzen, sondern nervöse Zustände sind, bei denen der Arzt gern von den mehr oder weniger bedenklichen Schlafmitteln, wie Morphium, Sulfonyl, Veronal usw., absieht. Der Bromisovalerianylharnstoff wird erhalten durch Einwirkung von Harnstoff auf α -Bromisovalerianylbromid oder α -Bromisovalerianylchlorid.

Folgende Beispiele mögen das Verfahren erläutern:

Beispiel 1.

2 kg α -Bromisovalerianylbromid werden mit 1 kg fein gepulvertem und gut getrocknetem Harnstoff innig vermischt. Es findet allmählich eine Lösung des Harnstoffes statt,

und das Gemisch erwärmt sich von selbst bis auf ungefähr 70°. Bei dieser Temperatur wird es einige Stunden gehalten, bis das Bromid nicht mehr durch Geruch wahrnehmbar ist. Dann wird die Masse mit Natriumbikarbonat behandelt, um etwa entstandene α -Bromisovaleriansäure und den Bromwasserstoff zu entfernen. Das zurückgebliebene Produkt wird getrocknet und aus Toluol oder Wasser umkristallisiert.

Der α -Bromisovalerianylharnstoff kristallisiert aus Toluol in Blättchen und schmilzt bei ungefähr 149°.

Beispiel 2.

Zu 331 g Isovalerianylchlorid läßt man 480 g Brom hinzuffießen und erhitzt dann auf dem Wasserbade so lange, bis die Farbe des Broms verschwunden ist. Hierauf unterwirft man die Flüssigkeit im Vakuum einer fraktionierten Destillation, wobei man bei 20 mm Druck und einer Temperatur von 90 bis 110° eine klare Flüssigkeit erhält, die das α -Bromisovalerianylchlorid darstellt.

Mit diesem wird wie unter 1. weiter verfahren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von α -Bromisovalerianylharnstoff, darin bestehend, daß man auf α -Bromisovalerianylbromid oder α -Bromisovalerianylchlorid Harnstoff einwirken läßt.

Die Verbindung wird als Bromural in den Handel gebracht.

No. 191386. (K. 32984.) KL. 12o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von α -Chlorisovalerianylharnstoff.

Zusatz zum Patente 185962 vom 3. März 1906.

Vom 9. Oktober 1906.

Ausgelegt den 27. Juni 1907. — Erteilt den 30. September 1907.

Gemäß Patent 185962 wird durch Einwirkung von Harnstoff auf α -Bromisovalerianylbromid oder -chlorid eine Verbindung erhalten, der wichtige therapeutische, besonders schlafbringende Eigenschaften zukommen.

Friedlaender. VIII.

Es wurde nun weiter gefunden, daß der analog zusammengesetzte Chlorisovalerianylharnstoff auf gleichem Wege hergestellt werden kann und das so erhaltene Produkt gleichfalls ein ausgesprochenes Schlafmittel ist.

Folgende Beispiele mögen Darstellungswege dieser Körper zeigen:

Beispiel 1.

2 Teile α -Chlorisovalerianylchlorid, hergestellt aus α -Chlorisovaleriansäure und Phosphoroxchlorid, werden mit 2,5 Teilen Harnstoff versetzt und die Mischung zunächst sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt bis 35°. Nach dem Sinken der Temperatur wird noch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Chlorid durch Geruch nicht mehr zu erkennen ist. Die Masse wird nun mit Natriumkarbonatlösung behandelt, das zurückbleibende Produkt getrocknet und aus Toluol oder Wasser umkristallisiert. F. P. 139°.

Beispiel 2.

2 Teile α -Chlorisovalerianylbromid, hergestellt aus α -Chlorisovaleriansäure und Phosphortribromid, werden mit 2 Teilen Harnstoff versetzt. Im übrigen wird wie in Beispiel 1 verfahren.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 185962 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines α -Halogenisovalerianylharnstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von α -Chlorisovalerianylharnstoff nicht auf die α -Bromisovalerianylhaloide, sondern auf α -Chlorisovalerianylbromid und -chlorid Harnstoff einwirken läßt.

No. 179591. (Z. 4331.) Kl. 12q. DR. ERNST ZIEGLER IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates bzw. zur Gewinnung von freiem Lecithin.

Vom 17. September 1904.

Ausgelegt den 23. April 1906. — Erteilt den 5. November 1906.

Zur technischen Gewinnung des Lecithins hat man bisher fast ausschließlich Eigelb benutzt, da andere Ausgangsmaterialien für das Lecithin nicht bekannt waren oder eine zu geringe Ausbeute lieferten; so läßt es sich z. B. aus Erbsen in technisch befriedigender Weise nicht darstellen, und zwar deshalb nicht, weil das Lecithin in einem sehr kleinen Teil der Erbsen, nämlich im Keim, konzentriert ist, welcher sich mechanisch von den übrigen lecithinarmen Teilen dieses Samens im Großbetriebe nicht trennen läßt. Hauptsächlich deshalb sind die Erbsen ein unbrauchbares Material zur Gewinnung von Lecithin. Auch andere lecithinhaltige Pflanzenteile eigneten sich bisher nicht hierzu aus den oben angeführten Gründen.

Da nun in den letzten Jahren die Bedeutung des Lecithins für medizinische Zwecke immer mehr erkannt worden ist, man hat nämlich festgestellt, daß es ein zugleich nervenstärkender und die allgemeine Ernährung sehr vorteilhaft beeinflussender Stoff ist, so war es von großer Wichtigkeit, ein einfaches und billiges Verfahren zur Gewinnung dieses Körpers zu besitzen. Dabei ist zu bemerken, daß die verschiedenen Arten des Lecithins nach den bisherigen Untersuchungen im wesentlichen die gleichen günstigen Wirkungen auf den menschlichen Organismus zeigen.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird nun ein jederzeit zur Verfügung stehendes, billiges und gleichmäßig zu erhaltendes Ausgangsmaterial benutzt, nämlich Weizenkeime. Diese

eignen sich in ausgezeichneter Weise zur Gewinnung von Lecithin. Für das Verfahren ist es auch von Wichtigkeit, daß sich dieses Ausgangsmaterial, zufolge bestimmter physikalischer Eigenschaften, sehr leicht extrahieren läßt. Ganz ähnlich verhalten sich andere Getreidearten, z. B. Mais, Roggen, Gerste und dergl. Auch bei diesen Getreidearten ist es möglich, den Keim von dem Mehlteil des Samens zu trennen, so daß sich diese Feldfrüchte gleichfalls zur Gewinnung des Lecithins eignen, doch dürfte im allgemeinen der Weizen in erster Linie in Frage kommen.

Um nun aus einem derartigen Ausgangsmaterial das Lecithin zu gewinnen, werden die von Feuchtigkeit befreiten, eine sehr lockere Masse bildenden Weizenkeime in zweckentsprechender Weise, z. B. durch Ausziehen mit Aceton oder Petroläther vom Öl befreit, die zurückgebliebene lockere Masse mit Alkohol extrahiert und dann aus dieser Lösung das Lecithin durch Zusatz gewisser Mineralsalze, wie z. B. Chlorbarium, gefällt.

Es ist für das hier beschriebene Verfahren von wesentlicher Bedeutung, daß der durch Ausziehen mit Alkohol erhaltene Extrakt neben Lecithin Eiweiß und viel Zucker, außerdem noch geringe Mengen von mineralischen und aromatischen Stoffen enthält. Der starke Zuckergehalt dieser Extraktionsmasse bedingt nämlich einerseits ihre sehr große Haltbarkeit, andererseits ist der Zucker für die in einer Operation zu erreichende, vollständige Trennung bzw.

Abscheidung des Lecithins wichtig. Es hat sich nämlich gezeigt, daß, wenn dieser Extrakt in etwa 70 prozentigem Alkohol gelöst und mit Mineralsalzen, wie z. B. Chlorbarium, gefällt wird, sowohl die Zuckerlecithin-„Verbindung“ als auch die Eiweißlecithin-„Verbindung“ glatt zerlegt wird, so daß sich freies, nur mit wenigen Nebenstoffen behaftetes Lecithin abscheidet; es bilden sich hierbei anderseits höchstwahrscheinlich salzartige Verbindungen, wie z. B. die von Chlorbarium mit Zucker bezw. Eiweiß.

Dies ist um so überraschender, als alles, was bisher über das Verhalten des Lecithins zu Metallsalzen bezw. über das Verhalten alkoholischer Lecithinlösungen oder das Verhalten von Lecithin in Gegenwart von Eiweiß bekannt war, das Gegenteil vermuten ließ. So findet sich z. B. in der Literatur die Angabe (Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XV, S. 406), daß das Lecithin sich in Pflanzensamen, wahrscheinlich in lockerer Verbindung mit einem Eiweißstoff befinde, welche durch Erhitzen mit Weingeist sich zersetze. Eine derartige Zersetzung einer lockeren Verbindung des Lecithins mit einem anderen Körper beim Auskochen des Ausgangsmaterials mit Alkohol wird auch in der Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XIII, S. 374, angenommen.

Ferner befinden sich einige Angaben über das Verhalten von Lecithin gegen Metallsalze bezw. über die Fällung alkoholischer Lecithinlösungen mittelst solcher Salze. Es wird z. B. angegeben (s. Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XV, S. 408), daß das Lecithin aus Wicken- oder Lupinensamen aus einer ätherisch-alkoholischen Lösung durch Chlorcadmium gefällt wird, und zwar, wie die Beschreibung des Körpers ergibt, als ein Doppelsalz: Lecithin + Chlorcadmium. Endlich sollen sich noch (Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XXXVII, S. 184) wirkliche Salze des Lecithins mit Cadmium, Blei und dergl. in alkoholischer Lösung, und zwar nur in alkoholischer Lösung bilden; in diesem Falle handelt es sich allerdings um ein aus Gehirn gewonnenes Lecithin.

Gegenüber diesen Beobachtungen und Angaben erscheint das Verhalten des nach dem vorliegenden Verfahren darstellbaren Lecithins als ein außerordentlich überraschendes. Wahrscheinlich wird aus dem eigenartigen Ausgangsmaterial (Keimteil statt ganzer Samen) eine besondere Art von Lecithin gewonnen, welche sich dem bisher bekannten und insbesondere dem sogenannten „Ovo-Lecithin“ gegenüber wesentlich anders verhält.

Soll nun das nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene Lecithin noch weiter gereinigt werden, was aber für viele Verwendungszwecke nicht nötig ist, so wird es aus den für dasselbe bekannten Lösungsmitteln, z. B. Äther oder

Chloroform, durch Auflösen, Abfiltrieren von geringen Unreinigkeiten und Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Ein auf diese Weise dargestelltes Lecithin ist sehr rein (90 bis 95 prozentig) und für die Weiterverarbeitung, sowie für den medizinischen Gebrauch vollkommen geeignet.

Beispiel 1.

4 Teile bei etwa 70° C getrocknete frische Weizenkeime werden in einem der üblichen Extraktionsapparate mit etwa 16 Teilen Aceton extrahiert, derart, daß die Keime stets mit frischem Aceton ausgelaugt werden, während sich die Öllösung im unteren Teile des Apparates ansammelt. Nach beendeter Extraktion wird der Rückstand durch Erwärmen (zweckmäßig unter Anwendung eines Vakuums) von dem Rest des Acetons befreit; es kann dies aber auch durch Abblasen des Acetons mittelst warmer, trockener Luft bewirkt werden.

Die zurückbleibende, sehr lockere, jetzt heller gewordene Masse wird nun wiederum in einem Apparat mit etwa 10 Teilen Alkohol (90 bis 95 prozentig) vollständig extrahiert; dabei ist in diesem Falle der Apparat zweckmäßig so angeordnet, daß die Extraktion durch Berührung des zu extrahierenden Gutes mit warmem Alkohol erfolgt, während sich der Extrakt in dem unteren Teile des Apparates ansammelt.

Diese warme alkoholische Lösung scheidet, wenn die Extraktion fortschreitet und sich dem Ende nähert, infolge der wachsenden Konzentration eine hellbraune, honigartige Zuckermasse ab, in welcher das Lecithin neben Eiweißkörpern und aromatischen Stoffen eingebettet ist. In diesem Zustande kann der Extrakt lange Zeit aufbewahrt und jederzeit auf Lecithin oder zu Nährpräparaten verarbeitet werden.

Soll daraus das Lecithin selbst gewonnen werden, so wird der Extrakt durch Abdestillieren — am besten im Vakuum — von Alkohol befreit. Hierbei wird die dicke Masse durch den kochenden Alkohol gleichmäßig verteilt, was für die folgende Auflösung im 60 bis 80 prozentigen Alkohol günstig ist. Um aus diesem Rückstand das Lecithin zu gewinnen, werden von ihm 15 Teile in etwa 150 Teilen 70 prozentigem Alkohol gelöst, von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und dann durch Zusatz von Chlorbarium gefällt. Die Fällung geschieht in der Weise, daß man eine 10 prozentige warme, wäßrige Lösung des Salzes unter Umrühren der alkoholischen Lösung zusetzt, bis eine Probe keine Ausscheidung von Lecithin mehr zeigt.

Durch diese Arbeitsweise wird infolge der Gegenwart des Zuckers eine Zersetzung des Lecithins verhindert und weitaus der größte

Teil desselben in freier Form abgeschieden, während das angewendete Metallsalz in Lösung bleibt. Allerdings enthält das Lecithin noch kleine Mengen von Verunreinigungen. Um diese zu beseitigen, wird das Rohprodukt in etwa 5 Teilen Chloroform gelöst, von den geringen Mengen Verunreinigungen abfiltriert und durch Verdampfen des Lösungsmittels — am besten im Vakuum — und möglichst vollständiges Trocknen gewonnen. Aus 15 Teilen des obigen Extraktstückes erhält man im Durchschnitt 1 Teil Lecithin. Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist eine sich fettig anfühlende, hellbraune, wachsartige Masse; es hat einen schwach aromatischen, charakteristischen Geruch, im Gegensatz zu dem aus Eigelb gewonnenen Lecithin, welches in der Regel ranzig riecht. Im übrigen zeigt es das normale Verhalten der Lecithine; die Phosphorbestimmung ergab durchschnittlich einen Gehalt von 92 pCt an reinem Lecithin.

Beispiel 2.

In vielen Fällen ist es nicht erforderlich, das Lecithin in reinem Zustande abzuschneiden, sondern es genügt, namentlich für die Herstellung von Nährpräparaten, die durch Extraktion der entöltten Keime mit 90 bis 95 prozentigem Alkohol erhaltene, honigartige Zuckermasse, in welcher das Lecithin neben Eiweißkörpern und aromatischen Stoffen eingebettet ist.

Zur Herstellung dieser Masse kann man entweder nach Beispiel 1 oder wie folgt verfahren:

An Stelle des im Beispiel 1 benutzten Acetons eignet sich nämlich auch Petroläther, z. B. der bei ungefähr 55 bis 57° siedende des Ph. G. IV., sehr gut zur Extraktion; man wendet von diesem etwa 20 Teile auf 4 kg Keime an und führt im übrigen die Extraktion nach Beispiel 1, also unter Verwendung eines geeigneten Extraktionsapparates, aus. Auch hierbei scheidet sich bei fortschreitender Anreicherung des Lösungsmittels an gelösten Stoffen eine honigartige, nicht homogene Masse ab. Diese besteht aus einer Zuckermasse, in welcher das Lecithin ungleichmäßig verteilt ist und welche außerdem noch Eiweiß und aromatische Stoffe enthält.

Soll diese Masse auf „Extrakt“ verarbeitet werden, so ist es erforderlich, sie gleichmäßig zu verteilen, was mittelst Durchtreiben durch ein Haarsieb oder auf ähnliche Weise erfolgen kann. Der gleiche Zweck wird auch erreicht, wenn man unter gleichzeitiger Erhöhung der Konzentration den Rest des Alkohols mittelst eines starken Vakuums abdampft. Man erhält so einen fast homogenen, sehr dicken Sirup, in dem das Lecithin fein und gleichmäßig verteilt ist, je mehr sich die Masse konzentriert.

Bei längerem Stehen wird nach den bisherigen Beobachtungen die Masse immer konsistenter und schließlich fest, ohne an ihren wertvollen Eigenschaften im geringsten einzubüßen.

Der so erhaltene „Extrakt“ besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Lecithin, Zucker und Eiweiß; und zwar besteht der Zucker größtenteils aus Rohrzucker und zum kleineren Teil aus Raffinose. Daneben finden sich mineralische Stoffe in geringerer Menge, welche durch die Extraktion ebenfalls dem Keim entzogen worden sind.

Schon die ganze Zusammensetzung dieses Extraktes aus Lecithin, Zucker und Eiweiß, welche die natürliche Mischung dieser Stoffe repräsentiert, zeigt, daß er als Nährpräparat von großem Wert ist. Außerdem besitzt er eine fast unbegrenzte Haltbarkeit, wie sie z. B. dem Honig eigentümlich ist. Der Extrakt eignet sich daher vorzüglich zur Darstellung von Nährsalzkakao, Schokolade, Kraftpulver, Nährmehl usw.; er dient ferner als Zusatz zu beliebigen anderen Stoffen oder Mischungen, welche dadurch außer einer bedeutenden Erhöhung der allgemeinen Nährkraft, zugleich nervenstärkende Wirkung zu erzielen vermögen.

In den vorhergehenden Beispielen sind zwei typische Ausführungsformen des Verfahrens gezeigt; es lassen sich natürlich mannigfache Abänderungen vornehmen, um sich den jeweiligen Verhältnissen anzupassen, indem man z. B. zum Entölen statt des Acetons Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äther verwendet oder die Menge dieser Lösungsmittel je nach den verwendeten Apparaten abändert. Ferner läßt sich zum Extrahieren der entöltten Keime statt des Äthylalkohols Methylalkohol verwenden; die Extraktion selbst kann in der Kälte oder Wärme erfolgen.

Ferner ist nicht nötig, zwecks Herstellung des reinen Lecithins aus dem Extrakt diesen vollständig von Alkohol durch Abdampfen oder dergl. zu befreien, sondern es genügt auch, einen Teil des Alkohols abzudestillieren und nun durch Zusatz entsprechender Mengen von Wasser oder verdünntem Alkohol, je nach der Art des Getreides bzw. des verwendeten Keimes eine Lösung des Extraktes in annähernd 70 prozentigem Alkohol herzustellen. Doch ist es in diesem Falle vorteilhaft, durch mechanische Behandlung die Masse gleichmäßig zu machen, um eine glatte Auflösung des Extraktes zu erzielen, welche für die darauf folgende Fällung des Lecithins geeignet ist.

Bei der Fällung des Lecithins ist es vorteilhaft, wenn die zu fällende alkoholische Lösung zunächst warm gehalten wird, worauf man diese, wenn eine Probe die Vollständigkeit der Fällung anzeigt, abkühlen läßt. Es genügt hierbei vollkommen, wenn auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird; es steht aber nichts im Wege,

mit der Temperatur bis zu 0° C oder tiefer herunterzugehen. Die Fällung selbst kann anstatt mit Chlorbarium mit anderen Mineralsalzen, wie z. B. Chlorzink, Chlorcadmium, Chlornatrium, Chlorkalium usw. bewirkt werden. Auch hier richtet es sich jeweils nach den Versuchsbedingungen, welches Salz man anwenden will und ob man dieses in wäßriger oder alkoholischer Lösung zusetzt.

Für das Umlösen des abgeschiedenen Lecithins, um es auf einen Reingehalt von 90 bis 95 pCt zu bringen, lassen sich außer den üblichen Lösungsmitteln Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, auch Äther, Essigäther, Benzol usw. anwenden.

Als Nebenprodukte des neuen Verfahrens erhält man neben den extrahierenden Keimen das sogenannte Keimöl; dieses kann entweder auf Glycerin und Fettsäuren verarbeitet werden oder infolge seiner Eigenschaft als „trocknendes Öl“ zur Fabrikation von Lacken und Firnissen dienen. Die extrahierten Keime besitzen noch einen ziemlich hohen Gehalt an Eiweiß und sind, da sie im übrigen keine wesentlichen chemischen Veränderungen erlitten haben, z. B. als Viehfutter verwendbar.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines lecithin-haltigen Präparates bezw. zur Gewinnung von freiem Lecithin, dadurch gekennzeichnet, daß Getreidekeime nach dem Entfernen der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit mit Aceton, Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äther entölt und mit 90 bis 95 prozentigem Äthyl- oder Methylalkohol extrahiert werden, worauf man:

- a) den alkoholischen Auszug durch Eindampfen, zweckmäßig im Vakuum, möglichst vom Alkohol befreit, so daß man eine im wesentlichen aus Lecithin, Zucker und Eiweiß bestehende Masse erhält;
- b) zwecks Isolierung des freien Lecithins das unter a) gekennzeichnete Gemisch in 60 bis 80 prozentigem Äthylalkohol löst und das Lecithin aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Mineralsalzen ausfällt und gegebenenfalls in bekannter Weise weiter reinigt.

Fr. P. 364896 vom 4. April 1906. Lecithin aus Getreidekeimen wird schon seit einiger Zeit von Blattmann in Wädenswyl in den Handel gebracht.

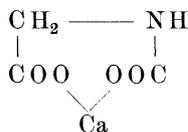
No. 188005. (S. 22164.) KL. 12q. DR. MAX SIEGFRIED IN LEIPZIG.

Verfahren zur Abscheidung von Glykokoll, Albumosen oder Peptonen aus verdünnten wäßrigen Lösungen.

Vom 16. Januar 1906.

Ausgelegt den 4. April 1907. — Erteilt den 24. Juni 1907.

Leitet man in die wäßrige Lösung einer Aminosäure bei Gegenwart von Calciumhydroxyd Kohlensäure, so entsteht das Salz der Karbaminosäure, z. B. aus Glykokoll das Salz:



(M. Siegfried, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 44 [1905], S. 85, und Bd. 46 [1905], S. 401).

Es hat sich nun weiter ergeben, daß unter geeigneten Bedingungen aus Glykokoll, Albumosen und Peptonen schwer lösliche Barium- und Strontiumkarbaminat erhalten werden, mit Hilfe deren man Glykokoll, Albumosen und Peptone aus ihren wäßrigen Lösungen ab-scheiden kann. Man leitet zu dem Zwecke in die abgekühlten Lösungen von Glykokoll oder Albumosen oder Peptonen bei Gegenwart von gelöstem oder suspendiertem Bariumhydroxyd

oder Strontiumhydroxyd Kohlensäure und filtriert nach einiger Zeit die ausgeschiedenen Karbaminat ab. An Stelle der Oxydhydrate des Bariums und Strontiums lassen sich auch lösliche Barium- oder Strontiumsalze unter Zusatz von Ammoniak oder Alkalihydroxyden verwenden.

Aus den Erdalkalisalzen der Karbaminokörper werden Glykokoll bezw. Albumosen und Peptone durch Einwirkung warmen Wassers gewonnen, wodurch die Erdalkalisalze der Karbaminokörper in die Karbonate der Erdalkalien und Glykokoll bezw. Albumosen und Peptone zersetzt werden. Die technische Bedeutung des Verfahrens besteht in erster Linie in der Gewinnung von Glykokoll, Albumosen und Peptonen aus Lösungen, welche außer diesen Körpern noch andere Substanzen, z. B. Salze oder Salzsäure enthalten.

Beispiel 1.

In der wäßrigen Lösung von 750 g Glykokoll in 60 l Wasser werden 3 kg Barium-

hydroxyd gelöst; in die auf 6° abgekühlte Lösung wird Kohlensäure geleitet, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Wasserbade mit Wasser unter Zusatz von etwas Kohlensäure oder Ammoniumkarbonat zersetzt, filtriert und das Filtrat eingedampft.

Beispiel 2.

In die Lösung von 1 kg Pepton (Witte) in 20 l Wasser wird unter Kühlung 1 kg Strontiumhydroxyd verrührt und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet; der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und wie im Beispiel 1 weiter behandelt.

Beispiel 3.

In die Lösung des Gemisches von Verdauungsprodukten, welche durch Einwirkung von Pepsin auf 1 kg durch anorganische Salze verunreinigtes Eiweiß bei Gegenwart von

20 l 0,2-prozentiger Salzsäure erhalten wird, werden unter Kühlung und gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure 1200 g Barythydrat verrührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünntem kaltem Barytwasser ausgewaschen und wie im Beispiel 1 weiter behandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Abscheidung von Glykokoll, Albumosen oder Peptonen aus verdünnten wäßrigen Lösungen, insbesondere aus solchen Lösungen, die neben den erwähnten Körpern Salze oder andere Verunreinigungen enthalten, darin bestehend, daß man auf derartige Lösungen Kohlensäure und Barium- oder Strontiumhydroxyd bzw. wasserlösliche Barium- oder Strontiumsalze unter Zusatz von Alkalihydroxyden oder Ammoniak in der Kälte einwirken läßt, den entstandenen Niederschlag von der Lösung abtrennt und durch Erhitzen mit Wasser zerlegt.

No. 193449. (R. 23757.) Kl. 12 q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin.

Vom 22. Dezember 1906.

Ausgelegt den 12. September 1907. — Erteilt den 25. November 1907.

Das Interesse, welches man neuerdings in physiologischen Kreisen dem Cholin entgegenbringt, gab Veranlassung, eine Methode auszuarbeiten, die es ermöglichen soll, das Cholin in einfacher und leichter Weise aus seiner Muttersubstanz, dem Lecithin, zu isolieren. Aus lecithinhaltigen Stoffen ist das Cholin des öfteren schon hergestellt worden, so z. B. aus Eidotter und aus Gehirn. Das übliche Verfahren bestand darin, daß man die alkoholischen Auszüge dieser Stoffe mit gesättigter Barytlösung verkochte, wodurch die extrahierten Lecithine gespalten und das Cholin in Freiheit gesetzt wurde (s. Hoppe-Seyler, Thierfelder, Handbuch der chem.-physiolog. und patholog. Analyse 1903, S. 161). Aus dem durch Kohlensäure vom Baryt befreiten Filtrat wurde das Cholin über das Platindoppelsalz gereinigt und isoliert. Diese Herstellungsweise ist mühsam und auch kostspielig. Die Ausbeute an Cholin wird noch durch den Umstand beeinträchtigt, daß durch die heiße Barytlösung das Cholin in der Wärme selbst eine Zersetzung erleidet, was sich ja auch an dem intensiven Trimethylamingeruch zu erkennen gibt (s. a. Hoppe-Seyler, Thierfelder, S. 163).

Wohl um diesem Umstande zu begegnen, wendet Brieger (s. Brieger: „Über Ptomaine“, I, Berlin 1885 sowie auch Guareschi: „Einführung in das Studium der Alkaloide“ [1896/97], S. 147) ein anderes Verfahren zur Herstellung des Cholin aus lecithinhaltigen Stoffen an. Nach dieser Methode werden an Lecithin reiche Substanzen, wie Eigelb oder Gehirn, mit konzentrierter Salzsäure zum Sieden erhitzt, wodurch das Lecithin gespalten und das Cholin in Freiheit gesetzt wird. Man trennt hierauf das ungelöst Gebliebene durch Filtration, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und verdampft im Wasserbade zur Trockene. Der trockene Verdampfungsrückstand wird mit Alkohol extrahiert und aus der filtrierten alkoholischen Lösung das Cholin mit alkoholischer Mercurichloridlösung ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird nach mehrmaligem Umkristallisieren durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Lecithin selbst hat Brieger nach diesem Verfahren nicht gespalten. Um nun nach seiner Vorschrift eine Spaltung durchzuführen, wurde 1 Teil Lecithin mit 5 Teilen konzentrierter Salzsäure übergossen, gut durchgeschüttelt und alsdann erwärmt. Als bald quillt das Lecithin auf, die Masse beginnt zu

schäumen; und zwar so stark, daß das Erwärmen unterbrochen werden mußte. Daraufhin wurde das Erwärmen auf dem Wasserbade vorgenommen, aber auch hier setzte das lästige, durch Entweichen von Salzsäureströmen verursachte Schäumen alsbald wieder ein. Zum Teil wurde letzteres dadurch vermieden, daß man den Kolben von Zeit zu Zeit zukorkte und gründlich durchschüttelte. Es tritt hierbei der Zeitpunkt ein, wo die ganze Masse durch die ausgeschiedenen Fettsäuren zusammenbackt und einen großen schmierigen Klumpen bildet. Erwärmt man nun unter andauerndem Schütteln die Masse weiter, so löst sich diese schließlich zu einer dunkelschwarzen Flüssigkeit, auf welcher sich beim Erkalten die ausgeschiedenen Fettsäuren ansammeln. Nach ihrer Abtrennung wird die schwarze Mutterlauge, die das Cholin enthalten soll, nach der Vorschrift zur Trockene eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Beim Eindampfen der stark sauren, dunkel gefärbten Flüssigkeit scheiden sich in großen Mengen ölige Schmierien aus, die wenigstens zum Teil durch Zersetzung (aus den in dem Lecithin vorhandenen Eierfarbstoffen) entstanden waren. Beim Extrahieren mit Alkohol gehen diese Schmierien ebenfalls in Lösung und erschweren das weitere Arbeiten sehr.

Entgegen diesen unangenehmen Erfahrungen wurde nun gefunden, daß bei Anwendung von Schwefelsäure beliebiger Konzentration an Stelle von Salzsäure die Spaltung beim Erwärmen überraschend einfach und glatt verläuft, ohne jene unangenehmen Begleiterscheinungen aufzuweisen, welche das Arbeiten mit Salzsäure so sehr erschweren.

Nun hat schon E. Gilson (s. Zeitschrift für physiologische Chemie, 12 [1888], S. 589, 592 und 593) die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf eine ätherische Lecithinlösung in der Kälte untersucht; er kommt aber zu dem Ergebnis (s. S. 595.) daß die Einwirkung der Schwefelsäure erst nach und nach und sehr langsam vor sich geht. Bei Anwendung einer 50 prozentigen Schwefelsäure konnte die Spaltung erst nach 4 Tagen als beendet betrachtet werden, während bei Anwendung einer 10 prozentigen Säure erst nach 20 Tagen in der ätherischen Lösung kein Cholin mehr nachzuweisen war. Demgegenüber bietet das vorliegende Verfahren — wie aus dem weiter unten angeführten Beispiel ersichtlich ist — wesentliche technische Vorteile, die, nach der Gilson'schen Arbeit zu schließen, nicht vor auszusehen waren. Dauert die Spaltung des Lecithins nach dem Gilson'schen Verfahren bei Anwendung einer 50 prozentigen Schwefelsäure in der Kälte 4 Tage, so ist dieselbe nach dem vorliegenden Verfahren binnen

einigen Stunden ohne jegliche Schwierigkeit durchzuführen. Selbst wenn die Spaltung des Lecithins nach dem Gilson'schen Verfahren rascher gehen sollte, würde es dennoch vom technischen Standpunkte aus nicht in Betracht kommen.

Beispiel:

Beliebige Mengen Lecithin werden in einem entsprechend großen Rundkolben mit der doppelten Menge etwa 40 prozentiger Schwefelsäure übergossen und das Ganze unter öfterem, tüchtigem Schütteln so lange im Dampfbade erwärmt, bis vollkommene Lösung erfolgt ist und in der braunen Flüssigkeit auch beim Umschütteln keine Lecithinbrocken mehr wahrgenommen werden können. In einem gut heizenden Dampfbade ist dieser Zeitpunkt nach 5 bis 6 Stunden erreicht. Die Fettsäuren scheiden sich nun als dicke ölige Schicht auf der schwefelsauren Lösung ab und erstarren beim Erkalten zu einer harten Kruste, die der Lösung so fest aufliegt, daß man den Kolben ruhig umkehren kann. Diese Fettsäureschicht wird nun durchgestoßen, worauf man die Flüssigkeit abgießt und die Fettsäuren nach gründlichem Waschen mit Wasser auf Ton streicht, wo sie nach vollkommenem Trocknen als fast weiße Masse zurückbleiben.

Die Waschwässer werden mit der ursprünglichen schwefelsauren Lösung vereinigt und die Schwefelsäure mit Baryt bis zur ganz schwach sauren Reaktion abgestumpft. Der schwefelsaure Baryt reißt beim Absetzen auch gegebenenfalls vorhandene Stoffe mit nieder, so daß das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt ist. Man dampft dieses auf ein kleines Volumen ein, filtriert und fällt das Cholin mit Quecksilberchloridlösung aus. Der schwach grau gefärbte Niederschlag (besteht aus der Doppelverbindung des Cholins mit Quecksilberchlorid) wird in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Quecksilbersulfid geht in den Betrieb zurück, während das wasserhelle Filtrat, das nunmehr reines Cholin enthält, eingedampft wird. Es hinterbleibt nach dem Eindampfen als schwach gelbliche Masse, die beim Anreiben kristallinisch erstarrt. Zur Identifizierung wurde es in das Gold- und Platindoppelsalz übergeführt.

Ersteres schmilzt in Übereinstimmung mit den Briegerschen Angaben bei 263 bis 264°, während letzteres den von Schmidt angegebenen Schmelzpunkt von 230 bis 231° aufweist. Für das Ergebnis des Verfahrens ist die Anwendung einer 40 prozentigen Schwefelsäure nicht wesentlich; man kann verdünntere bzw. konzentriertere Säuren anwenden; lediglich die Reaktionsdauer wird sich hierbei etwas verschieben. Das Präparat soll therapeutische Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cholin aus Lecithin, darin bestehend, daß man Lecithin mit Schwefelsäure erwärmt.

Eine eventuelle therapeutische Verwendung des Cholins kann basieren auf dem Lösungsvermögen gegenüber Eiweißstoffen usw. sowie auf der antagonistischen Wirkung gegenüber dem Adrenalin.

No. 183328. (E. 10234.) KL. 12 o. DR. HERMANN ENDEMANN
IN BROOKLYN, N.-Y. (V. ST. A.)

Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen.

Vom 12. August 1904.

Ausgelegt den 3. Dezember 1906. — Erteilt den 25. Februar 1907.

Es ist bereits bekannt, eine Reihe organischer Säuren (Isophthalsäure, Trimellitsäure, Terebinsäure, Essigsäure usw.) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kolophonium bzw. von Chromsäure auf Abietinsäure zu gewinnen, und weiter ist auch bekannt, daß die durch Oxydation aus Harzen gewonnenen Säuren mehr oder weniger antiseptisch wirken.

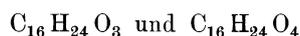
Zweck des vorliegenden Verfahrens ist, ein Gemisch von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen herzustellen, und zwar wird dies dadurch erreicht, daß die Abietinsäure in Form einer Harzseifenlösung mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels (z. B. Übermangansäure) unter Kühlung bei etwa 0° C behandelt und die Mischung nach einiger Zeit alkalisch gemacht und erhitzt wird.

Auf diese Weise entstehen neben Malonsäure andere Säuren aus einer Gruppe C₃H₄, der von der Abietinsäure abgespalten wird, und zwei neue Harzsäuren von bitterem Geschmack, die sich durch antiseptische Eigenschaften auszeichnen.

Diese beiden Säuren werden in theoretischer Ausbeute erhalten; die Gruppe C₃H₄ wird natürlich nicht als solche abgeschieden, sondern wird ihrerseits oxydiert, und es entstehen hierbei mehrere flüchtige und nicht flüchtige Produkte, wovon diejenigen, welche nicht flüchtige Säuren sind, aus den Mutterlaugen von der Herstellung der oben genannten Harzsäuren erhältlich sind.

Die relative Menge der neuen Harzsäuren hängt wesentlich von der Menge des Oxydationsmittels ab, da die eine ein niedrigeres Oxydationsprodukt darstellt, während die andere durch weiteres Anlagern von Sauerstoff entsteht.

Diese beiden Säuren besitzen die Formeln:

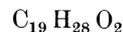


und sind daher aus der Abietinsäure und ihren Homologen dadurch entstanden, daß die

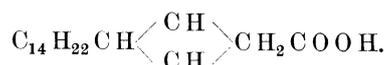
Gruppe C₃H₄ abgespalten wird und an den Rest sich entweder ein oder zwei Atome Sauerstoff anlagern. Aus der Sylvinsäure wird wahrscheinlich die Gruppe C₃H₆ abgespalten.

Die Säure C₁₆H₂₄O₃ ist eine Aldehydsäure, während die Säure C₁₆H₂₄O₄ eine zweibasische Säure ist.

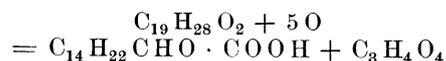
Wie bekannt, besitzt die Abietinsäure die Zusammensetzung



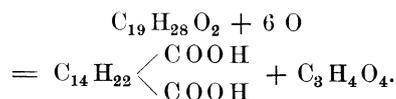
oder



Die bei der Oxydation der Abietinsäure sich abspielenden Reaktionen entsprechen etwa den Gleichungen:



und



In folgendem sei ein Beispiel für die praktische Ausführung des vorliegenden Verfahrens angeführt.

100 Teile Harz oder Abietinsäure werden mittelst 15 Teilen Ätznatron verseift. Weiter werden 150 Teile übermangansaures Kali oder 186 Teile übermangansaures Natron in so viel Wasser gelöst, daß es bei 0° völlig in Lösung bleibt, und dann zu dieser Lösung 40 Teile Schwefelsäure von 66° Bé. zugesetzt, so daß alles Kali in schwefelsaures Kali übergeführt wird. Nun wird die Harzlösung ungefähr auf das gleiche Volumen gebracht und beide Lösungen auf 0° C abgekühlt. Diese werden dann mit Zusatz von Eis gemischt. Die Mischung wird zunächst ziemlich dick durch Abscheidung von Harzsäuren, wird aber nach und nach

dünnere, unter Abscheidung von Mangansuper-
oxyd und Bildung der neuen Säuren.

Wenn die Farbe der Lösung anzeigt, daß alle Übermangansäure zersetzt, also die Reaktion vollständig beendet ist, werden weitere 40 Teile Ätznatron zugesetzt, so daß die Mischung schwach alkalisch ist, und die Masse wird dann zum Kochen erhitzt. Hierbei gehen die Säuren in Lösung. Nach dem Filtrieren und Konzentrieren der Lösung werden die Säuren durch Zusatz von 50 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé., welche vorher mit Wasser verdünnt worden ist, gefällt. Sie setzen sich, wenn heiß gefällt, als dickflüssige Masse ab, die nach dem Erkalten eine gewisse Plastizität besitzt, diese aber durch Erhitzen und Verdampfen gewisser flüchtiger Substanzen verliert. Die verbleibende Flüssigkeit wird konzentriert, bis Sulfatkristalle sich abscheiden beginnen.

Nach nochmaligem Filtrieren wird die Lösung neutralisiert und dann konzentriert, um alle oder doch fast alle Sulfate zur Kristallisation zu bringen. Die sirupähnliche Flüssigkeit wird von den Kristallen durch Schleudern getrennt und zu dieser Flüssigkeit, welche das malonsaure Natron enthält, dann 40 bis 50 Teile vorher in Wasser gelöstes Chlorcalcium zugesetzt. Es bildet sich etwas schwefelsaures Calcium, welches durch Filtrieren entfernt wird, dann wird die Lösung gekocht, wodurch malonsaures Calcium niedergeschlagen wird, aus welchem schließlich die Malonsäure durch Behandlung mit Oxalsäure in molekularer Menge gewonnen wird.

Wenn die oben genannten Versuchsbedingungen eingehalten werden und reine Abietinsäure verwendet wird, schmilzt das Produkt bei etwa 116 bis 117,5° C. Dieses Produkt enthält neben etwas unveränderter Abietinsäure die zwei neuen Säuren im Verhältnis von etwa 3 Teilen der Säure $C_{16}H_{24}O_3$ zu 1 Teil der Säure $C_{16}H_{24}O_4$.

Die Säuren lassen sich annähernd durch Behandlung mit Benzol trennen, in welchem die zweibasische Säure wenig löslich ist. Besser geschieht die Trennung durch Salze; so z. B. gibt die zweibasische Säure ein leichtlösliches Barytsalz, während die andere eine schwer lösliche Verbindung bildet.

Die zweibasische Säure ist auch löslicher in Wasser als die Aldehydsäure. Die Aldehydsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung

und färbt Schiffsche Lösung rot. Sie ist kaum kristallinisch zu erhalten. Der Schmelzpunkt unter anfangender Anhydridbildung liegt etwa bei 188°. Die zweibasische Säure kristallisiert in kleinen Kristallen zu baumartigen Massen vereinigt. Der Schmelzpunkt wurde, unter teilweiser Anhydridbildung, bei 111 bis 113° gefunden. Das saure Barytsalz trocknet zu einer amorphen Masse ein. Das neutrale Salz kristallisiert in Kristallwasser haltenden Nadeln.

Ogleich der Schmelzpunkt der zweibasischen Säure oberhalb 100° liegt, wird sie flüssig, sobald sie in kochendes Wasser eingetragen wird. Die Aldehydsäure wird unter diesen Umständen nicht flüssig.

Die freien Säuren sind in Petroleumäther nahezu unlöslich und können aus ihren Lösungen in Lösungsmitteln, wie Benzol, Äther usw., welche sich mit Petroleumäther mischen, gefällt werden. Sie sind jedoch in Benzol nur löslich, wenn sie noch nicht getrennt und unrein sind.

Das ursprüngliche Gemisch dieser Säuren ist ein Antiseptikum und wird direkt als solches verwendet, und zwar sowohl für medizinische als auch besonders für industrielle Zwecke. Auch kann eine Trennung der Bestandteile erzielt werden und die Substanzen können in mehr oder weniger reiner Form zum gleichen Zwecke verwendet werden.

Die Alkalisalze beider Säuren sind leicht löslich in Wasser und können, je nach der Natur der zu behandelnden Massen, gleichfalls als Antiseptikum gebraucht werden, und zwar speziell dann, wenn die zu desinfizierenden Substanzen eine saure Reaktion besitzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abietinsäure in Form einer Harzseifenlösung mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels (beispielsweise Übermangansäure) unter Kühlung bei etwa 0° behandelt, die Mischung nach einiger Zeit alkalisch gemacht und erhitzt wird, bis eine klare Lösung entsteht, zu dem Zwecke, aus dieser Lösung neben Malonsäure ein antiseptisch wirkendes Gemisch von Harzsäuren zu gewinnen.

No. 176945. (R. 20631.) Kl. 12p. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung von in Pepsin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.

Vom 14. Januar 1905.

Ausgelegt den 18. Juni 1906. — Erteilt den 24. September 1906.

Die Galle ist schon seit den ältesten Zeiten als Arzneimittel im Gebrauch. Sie wurde und wird teils frisch, teils eingedickt verabreicht, doch treten dabei mancherlei unangenehme Nebenwirkungen auf, da die Galle die Magenverdauung sehr ungünstig beeinflusst, während sie bekanntlich bei der physiologischen Zufuhr in den Darm die Ausnutzung der Eiweißstoffe und ganz besonders der Fette außerordentlich fördert. Ob die Galle dabei nur als Emulgens oder auch chemisch wirkt, ist noch nicht aufgeklärt. Sicher ist, daß der wirksame Bestandteil der Galle die Gallensäuren sind.

Man mußte daher danach trachten, Verbindungen dieser Säuren zu erhalten, die durch Pepsin-Salzsäure nicht angegriffen werden und den Magen unverändert und ohne Störung durchlaufen, die aber im Darm zur Lösung kommen.

Es ist bekannt, daß die Taurocholsäure mit Eiweißstoffen schwer lösliche Verbindungen gibt, die diese Eigenschaften besitzen (vergl. Monatshefte f. Chem. Bd. IV [1883], S. 100, Abs. 4 ff.). Die aus Rindergalle gewonnene Glykocholsäure vermag nach den Untersuchungen von Maly und Emmich Eiweißstoffe nicht zu fällen, (vergl. a. a. O. S. 105, Abs. 5). Die genannten Forscher haben auch das Verhalten der Menschengallensäuren gegen Eiweißlösungen untersucht und mit einem unreinen Gemisch dieser Säuren, das sie unmittelbar aus Menschengalle erhalten hatten — nach unserer heutigen Kenntnis der Säuren der Menschengalle also aus einem Gemisch aus Taurocholsäure, Glykocholsäure und Fellensäure — und Eiweißlösung eine Fällung erhalten, die der mit reiner Taurocholsäure hergestellten gleich (vergl. a. a. O. S. 106/107). Für die Therapie ist es aber wünschenswert, die Verbindungen beider Säuren oder Gemenge dieser Verbindungen zu haben, welche Glykochol- und Taurocholsäure möglichst in demselben Mischungsverhältnis enthalten, wie es sich normal in der tierischen Galle findet.

Es wurde nun beobachtet, daß man Gemenge solcher Eiweißverbindungen erhält, wenn man nicht von reinen oder gereinigten gallensauren Salzen ausgeht, sondern frische Galle unter geeigneten Bedingungen mit Eiweißstoffen umsetzt.

Man erhält solche Verbindungen durch Fällen von angesäuerten Proteinlösungen mit

angesäuerter frischer Galle. Natürlich können dazu nur tierische Gallen Verwendung finden. Am besten eignet sich dazu Rindergalle und Hammelgalle. Der Säuregehalt darf nur ein geringer, doch muß er in der Galle und Proteinlösung annähernd gleich sein.

Beispiel:

Eine 10 prozentige Auflösung von Hühner-eiweiß wird durch verdünnte Salzsäure auf einen Säuregehalt von ungefähr 0,2 pCt gebracht. Gleichzeitig setzt man frischer Galle dieselbe Menge verdünnter Salzsäure zu. Man gießt dann sofort die angesäuerte Gallenlösung unter flottem Rühren in die Eiweißlösung und fällt so alles Eiweiß aus. Ein Überschuß von Galle ist zu vermeiden. Der flockige Niederschlag wird nach einigem Stehen abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

An Stelle von Hühner-eiweiß kann jeder andere in verdünnten Säuren lösliche Eiweißkörper treten.

Man hat dabei natürlich durchaus nicht nötig, von reinen Eiweißkörpern auszugehen, sondern kann bei Eiweißgemische, wie sie uns das Tier und Pflanzenreich bietet, direkt zur Fällung verwenden. So liefert z. B. schwach angesäuertes Blutserum oder ein schwach saurer, wäßriger Auszug aus frischem Fleisch leicht solche Gallensäure-Eiweißverbindungen. Auch aus Mehl, Kleie usw. erhält man durch verdünnte Säuren leicht proteinhaltige Auszüge, die durch Galle gefällt werden.

Man erhält so ein gelblichgrünes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, das aus Eiweiß und Gallensäuren besteht und durch Alkali unter Spaltung in seine Komponenten gelöst wird.

In organischen Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton ist es unlöslich. Alkohol und Aceton spalten aber beim Kochen oder längerem Schütteln etwas Gallensäure ab.

Versuche am Gallenfestelhund haben gezeigt, daß in diesen Gallensäure-Eiweißverbindungen in der Tat ein vorzügliches Chologogum gegeben ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von in Pepsin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallen-

säuren mit Eiweißkörpern, in denen Glykochol- und Taurocholsäure in einem Mischungsverhältnis wie in der natürlichen Galle enthalten sind,

dadurch gekennzeichnet, daß eine schwach angesäuerte Eiweißlösung mit ebenfalls schwach angesäuertes frischer tierischer Galle gefällt wird.

No. 189334. (W. 26417.) Kl. 12 p. DR. EMIL WÖRNER IN POSEN.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.

Vom 30. September 1906.

Ausgelegt den 30. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Durch Patent 176 945, Kl. 12 p, ist ein Verfahren zur Darstellung von in Pepsin-Salzsäure unlöslichen Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern geschützt, welches darin besteht, daß man saure Eiweißlösungen mit angesäuertes frischer tierischer Galle fällt. Dieses Verfahren erfordert also solche Galle, die durch Säure nicht gefällt wird. Aber die billige und stets erhältliche Schweinegalle gibt mit Säuren sofort eine Fällung, ist daher bei dem oben erwähnten Verfahren nicht verwendbar; auch die Rindergalle mancher Gegenden (vergl. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiolog. und patholog. chemischen Analyse, 7. Aufl., 1903, Seite 270 unten) läßt bei Zusatz von Säuren sofort Glykocholsäure ausfallen.

Außerdem lassen sich zu dem erwähnten Verfahren auch nur solche Eiweißkörper verwenden, die in Säuren löslich sind; dies ist nur eine beschränkte Anzahl; eine Reihe leicht zugänglicher und billiger Eiweißstoffe, wie z. B. das Kasein, ist dabei ausgeschlossen.

Es wurde nun gefunden, daß man Verbindungen von Gallensäuren mit Eiweißkörpern in einfacher Weise dadurch herstellen kann, daß man alkalische Eiweißlösungen mit Galle versetzt, und aus der Mischung durch Zusatz einer Säure die therapeutisch wertvolle Gallensäure-Eiweißverbindung ausfällt.

Beispiel 1.

Eine 5 prozentige alkalische Kaseinlösung wird mit ungefähr dem gleichen Raumteil

Schweinegalle vermischt und die Mischung unter flottem Rühren mit verdünnter Salzsäure deutlich angesäuert. Der sich bildende Niederschlag der Gallensäure-Kaseinverbindung wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Statt Salzsäure kann natürlich jede andere verdünnte Säure Verwendung finden.

Beispiel 2.

10 g feuchter Kleber werden in einer Mischung aus 100 ccm Rindergalle und 20 ccm 10 prozentiger Natronlauge gelöst und die Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, ausgewaschen und getrocknet.

Die so erhaltenen Gallensäureverbindungen stellen ein grünlich gelbes, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform unlösliches Pulver dar. Alkalien lösen sie unter Zerfall.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Eiweißlösungen mit tierischer Galle vermischt und die Gallensäure-Eiweißverbindungen mit verdünnten Säuren ausfällt.

No. 191548. (V. 6776.) Kl. 12 o. KURATORIUM DER GEORG UND FRANZISKA SPEYERSCHEN STUDIENSTIFTUNG IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der p-Aminophenylarsinsäure.

Vom 5. Oktober 1906.

Ausgelegt den 4. Juli 1907. — Erteilt den 7. Oktober 1907.

Dem unter dem Namen Atoxyl Verwendung findenden Arsenderivat liegt die Konstitution

einer p-Aminophenylarsinsäure zugrunde. Es wurde gefunden, daß sich in die Aminogruppe

nach bekannten Methoden leicht Säurereste einführen lassen. Solche Acylderivate können z. B. erhalten werden:

1. Durch Erhitzung von scharf getrocknetem Atoxyl mit wasserfreien Säuren, eventuell unter Zusatz von Kondensationsmitteln (z. B. der wasserfreien Alkalisalze der betreffenden Säuren),

2. durch Erhitzen des scharf getrockneten Atoxyls mit Säureanhydriden,

3. durch Behandeln mit Säurehaloiden an und für sich oder in Gegenwart von Salzsäure bindenden Mitteln, z. B. Pyridin, Natronlauge usw.,

4. durch Erhitzen mit Säureestern.

Es können sowohl aliphatische wie aromatische Säurederivate sowohl einwertiger wie mehrwertiger Säuren verwendet werden. Auch die Chloride der Kohlensäure, besonders Chlorkohlensäureäther und Chlorkohlenoxyd COCl_2 können verwendet werden, wobei dann die gleichfalls als Säureabkömmlinge aufzufassenden Urethane bezw. Harnstoffe entstehen. Auch anorganische Säurechloride sind zu verwenden. Weiter sind die organischen Sulfochloride u. dergl. zu verwenden.

Die neuen so erhaltenen Verbindungen unterscheiden sich vom Atoxyl durch ihre erheblich geringere Basizität. Dementsprechend werden sie im Gegensatz zum Atoxyl aus ihren Lösungen in konzentrierten Säuren durch Wasser gefällt und aus den Lösungen ihrer Alkalisalze auch durch einen Überschuß von Säure abgeschieden, während die freie Arsanilsäure schon durch einen geringen Überschuß von Salzsäure wieder in Lösung gebracht wird.

Die so erhaltenen Säurederivate des Atoxyls zeigen in reinem Zustande die Farbenreaktionen, welche beim Atoxyl durch die Anwesenheit einer freien Aminogruppe bedingt sind, nicht mehr. So zeigt die frisch bereitete Lösung auf Zusatz einer Salzsäurelösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd nicht mehr die Bildung des aus Atoxyl entstehenden intensiv gelb gefärbten Kondensationsproduktes. Ebenso bleibt bei Zusatz von 1·2-Naphthochinon-4-sulfosäure nach Zusatz von etwas Soda jeder Farbumschlag aus, während Atoxyl mit dieser Verbindung eine intensive Blutorangefärbung zeigt, die auf der Bildung eines in Alkali löslichen, in Säure schwer löslichen Naphthochinonderivats beruhen dürfte.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, 30 prozentiger Schwefelsäure oder konzentrierten Alkalien werden sämtliche Säurederivate gespalten, wonach natürlich, da ja Atoxyl zurückgebildet wird, die beiden Farbenreaktionen wieder eintreten.

Durch den Eintritt der Säurereste wird die Verbindung in ihrer Giftigkeit erheblich beeinflußt. Bestimmte Säureradikale, z. B. Phen-

oxyessigsäure, erhöhen die Toxizität, während andere, z. B. der Phthalsäurerest, sie beträchtlich herabmindern.

Bei Versuchen an kleinen Tieren hat sich gezeigt, daß die Verbindungen gegenüber Trypanosomeninfektionen heilkräftiger wirken als das Ausgangsmaterial selbst. Es sollen daher diese Verbindungen für therapeutische Zwecke Verwendung finden.

Beispiele:

1. Formylarsanilsäure.

46 kg bei 140° getrocknetes Atoxyl werden mit 150 ccm Ameisensäure etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, darauf der größte Teil der Flüssigkeit abdestilliert. Beim Behandeln mit Wasser geht der Rückstand in einen Brei feiner Nadelchen der Formylarsanilsäure über. Diese sind leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Weniger fest als die übrigen Acylderivate wird die Verbindung schon durch kalte wäßrige Salzsäure in kurzer Zeit weitgehend gespalten.

2. Acetylarsanilsäure.

46 g trockenes Atoxyl werden mit 150 ccm Eisessig unter Rückfluß so lange gekocht, bis eine Probe mit einer Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in verdünnter Salzsäure nur noch eine ganz schwache Gelbfärbung gibt. Hierauf werden etwa zwei Drittel der Säure abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die Acetylarsanilsäure in Blättchen ausfällt. Sie ist leicht löslich in Soda, sehr schwer in verdünnter Salzsäure und wird erst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. Die Verbindung entsteht auch durch einmaliges Aufkochen von trockenem Atoxyl mit so viel Essigsäureanhydrid, daß die Masse gleichmäßig durchfeuchtet ist, und nachheriges Zerlegen mit Wasser.

3. Phthalylarsanilsäure.

15 g Atoxyl werden mit einer Lösung von 10 g Ätznatron in 100 ccm Wasser und 10 g Phthalylchlorid geschüttelt bis das Chlorid verschwunden ist. Nach dem Versetzen mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure beginnt die Phthalverbindung auszufallen. Nach ungefähr 1 Stunde ist die Abscheidung vollständig. Die Analyse zeigte, daß nur eine $(\text{CO} \cdot \text{Cl})$ -Gruppe mit Atoxyl reagiert hatte, während die andere zur Carboxylgruppe verseift war. 0,2996 g Substanz gaben 0,1272 g $\text{Mg}_2 \text{As}_2 \text{O}_7$.

Gefunden:
As = 20,50 pCt.

Berechnet:
As = 20,55 pCt für $C_{14}H_{12}O_6NAs$.

4. Butyrylarsanilsäure.

21 g p-Aminophenylarsinsäure in 200 ccm wasserfreien Pyridin gelöst, werden mit 21 g Normalbutyrylchlorid unter Kühlung versetzt und etwa 16 Stunden stehen gelassen. Man fällt dann mit Äther und zerlegt den Ätherniederschlag durch Schütteln mit Wasser und verdünnter Salzsäure, wobei die Butyrylarsanilsäure sich ausscheidet. Sie entsteht auch durch Erhitzen von trockenem Atoxyl mit Buttersäureanhydrid und Zerlegen mit Wasser.

5. Chloracetylarsanilsäure.

21 g p-Aminophenylarsinsäure werden mit 22,6 g Chloracetylchlorid gleichmäßig durchtränkt und angewärmt, bis unter Aufsieden alles in Lösung geht. Es wird dann sofort abgekühlt und mit Wasser durchgerührt, wobei die Chloracetylarsanilsäure sich abscheidet. Zur Reinigung wird sie in kalter Soda gelöst und mit überschüssiger Salzsäure ausgefällt.

6. Benzoylarsanilsäure.

31 g Atoxyl werden in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit 21 g Benzoylchlorid geschüttelt, bis letzteres verschwunden ist. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salz-

säure übersättigt und der Niederschlag durch Auskochen mit Alkohol von Benzoesäure befreit.

7. Malonylarsanilsäure.

22 g p-Aminophenylarsinsäure werden mit 150 ccm Malonsäureäthylester etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei allmählich die Säure vollkommen in Lösung geht. Nach dem Abkühlen gibt man Äther hinzu, filtriert von dem ausgeschiedenen Harze ab und fällt das Filtrat mit einem Überschuß von Äther.

8. Harnstoff aus Aminophenylarsinsäure.

31 g Atoxyl werden 300 ccm Wasser gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und unter heftigem Rühren mit der Turbine etwa 70 ccm einer 20 prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol zuzießen gelassen. Der entstandene dicke Brei wird abgesaugt, mit Wasser salzsäurefrei und mit Alkohol toluolfrei gewaschen und zur Reinigung in Soda gelöst und mit überschüssiger Salzsäure gesättigt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Säureabkömmlingen der p-Aminophenylarsinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Aminophenylarsinsäure in der für die Acylierung von Aminen üblichen Weise behandelt.

Die Wirkung der acylierten Atoxyle gegenüber Trypanosomen scheint eine stärkere zu sein, als die des Atoxyls.

No. 193542. (V. 6536.) KL. 12 o. KURATORIUM DER GEORG UND FRANZISKA SPEYERSCHEN STUDIENSTIFTUNG IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure.

Vom 25. April 1906.

Ausgelegt den 12. September 1907. — Erteilt den 2. Dezember 1907.

Durch Einwirkung von Arsensäure auf Anilin zunächst in wäßriger Lösung und nachheriges Erhitzen entsteht ein den Arsensäurerest enthaltendes Derivat des Anilins, das unter dem Namen Atoxyl therapeutisch Verwendung findet. Es ist nun gelungen, die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären, indem der Nachweis erbracht wurde, daß sie das p-Aminoderivat der Phenylarsinsäure darstellt. So gibt es z. B. bei der Verdrängung des Arsensäurerestes durch Jod das wohlbekannte p-Jodanilin.

In der chemischen Literatur ist bislang keine als Aminoderivat der Phenylarsinsäure bezeichnete Verbindung bekannt, besonders konnte die hier in Frage stehende Paraverbindung von Michaelis nicht durch Reduktion der p-Nitrophenylarsinsäure erhalten werden.

Durch die obige Feststellung der Konstitution ist es möglich gewesen, Verbindungen des Atoxyls mit Aldehyden zu erzielen. Diese Aldehydkondensationsprodukte sind insofern von therapeutischem Wert, als durch den Eintritt des Aldehydrestes die Toxizität des Atoxyls im

allgemeinen eine Herabminderung erfährt. Es hat sich gezeigt, daß die hierbei entstehenden Verbindungen teilweise im Tierversuch weit besser zur Bekämpfung der Trypanosomeninfektionen geeignet ist als das Atoxyl selbst. Es sollen daher diese Verbindungen zur Bekämpfung der Trypanosomenkrankheiten bei Mensch und Tier verwendet werden.

Die Ausführung des Verfahrens, zu dem sich Fettaldehyde, z. B. Formaldehyd, besonders aber aromatische Aldehyde und deren Substitutionsprodukte (wie z. B. Benzaldehyd, o-, m- und p-Oxybenzaldehyd, Resorzy- und Phloroglucinaldehyd, Naphthaldehyd und dessen Sulfosäure, Dimethylaminobenzaldehyd und dessen Sulfosäure, Furfural usw.) eignen, kann nach den üblichen Methoden entweder durch Erwärmen ohne Lösungsmittel oder auch in wäßriger oder alkoholischer Lösung, eventuell unter Zusatz von Salzsäure, Natriumacetat oder Chlornatrium erfolgen. Bei Gegenwart von Mineralsäure werden vielfach Salze der zugrunde liegenden Azomethinverbindungen erhalten. Als Beispiel für die Ausführung des Verfahrens seien die folgenden angeführt:

Beispiel 1.

1 Mol. p-Oxybenzaldehyd wird mit 1 Mol. Atoxylsäure (p-Aminophenylarsinsäure) bei 140 bis 150° zusammenschmolzen und die gelbe Schmelze mit Alkohol ausgekocht. Man erhält das Kondensationsprodukt als gelbes, in Äther unlösliches, in Wasser und Alkohol schwerlösliches Kristallpulver. In kochendem Wasser löst sich der Körper unter Zerfall in die Komponenten auf, beim Erkalten der wäßrigen Lösung findet Wiedereinigung der Spaltungsprodukte und Wiederverabscheidung des Kondensations-

produktes statt. Kondensiert man den Aldehyd und Atoxyl in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Säure, so erhält man das betreffende Salz des Kondensationsproduktes, z. B. das Chlorhydrat bei Gegenwart von Salzsäure, das Sulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure. Diese Salze, in welche auch das freie Kondensationsprodukt durch direkte Einwirkung von Säuren übergeht, sind gleichfalls gelb gefärbt und in Wasser leichter löslich als das Kondensationsprodukt. In Soda sind Kondensationsprodukt und Salze leicht löslich. Konzentrierte Alkalien bewirken eine Spaltung in die Komponenten.

Beispiel 2.

Dimethylaminobenzaldehyd läßt sich in genau derselben Weise in die Azomethinverbindung entweder durch Verschmelzen oder in wäßriger Lösung bei Gegenwart einer Säure überführen. Die freie Verbindung und ihre Salze sind orangerot gefärbt, die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen bei p-Oxybenzaldehyd.

Beispiel 3.

Resorzyaldehyd läßt sich mit Atoxyl unter denselben Bedingungen wie 1. und 2. kondensieren. Das Kondensationsprodukt ist lebhaft gelb gefärbt und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Produkt aus p-Oxybenzaldehyd.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde mit oder ohne Kondensationsmittel auf die p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt.

PATENTANMELDUNG V. 6535. KL. 12q. KURATORIUM DER GEORG UND FRANZISKA SPEYERSCHEN STUDIENSTIFTUNG IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von p-Diazophenylarsinsäure.

Vom 25. April 1906.

Ausgelegt den 28. November 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von p-Diazophenylarsinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß

man das Einwirkungsprodukt von Arsensäure auf Anilin mit salpetriger Säure behandelt.

No. 171485. (R. 20591.) Kl. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure.

Vom 1. Januar 1905.

Ausgelegt den 22. Januar 1906. — Erteilt den 9. April 1906.

In der Galle des Ochsens finden sich Salze eigentümlicher Säuren, der Taurochol- und Glykocholsäure, die beim Kochen mit Alkali gespalten werden, wobei neben Taurin und Glykocol als Spaltungsprodukt eine gemeinsame Muttersubstanz, die Cholsäure, erhalten wird.

Strecker (Annalen der Chemie und Pharm., 1848, Bd. 67, S. 12) hat zuerst diese Säure eingehender studiert und auch eine Reihe von Salzen der Cholsäure (Kalium-, Natrium-, Barium-, Calcium-, Silbersalz) dargestellt und beschrieben.

Über die Quecksilbersalze der Cholsäure ist bis jetzt nichts näheres bekannt. Strecker erwähnt nur in der bereits angeführten Arbeit, daß eine ungefähr 3prozentige Lösung von cholsaurem Kali mit Quecksilberchlorid einen weißen, beim Kochen sich teilweise lösenden Niederschlag gibt, und daß Quecksilberoxydul-lösung sich ebenso verhält. Er hat die Niederschläge weder näher untersucht noch analysiert.

Es ist aber nicht möglich, durch Fällen von Quecksilberchlorid mit cholsaurem Kalium cholsaures Quecksilberoxyd zu gewinnen, da sich die milchige Trübung — eine kompakte Fällung tritt überhaupt nicht ein —, die man bei Innehaltung der von Strecker angegebenen Bedingungen erhält, nicht abfiltrieren läßt; die ganze Flüssigkeit erstarrt vielmehr nach wenigen Minuten zu einer durchsichtigen Gallerte, die bei dem Verdünnen mit Wasser in Lösung geht.

Das Sulfat und Nitrat sind ebenfalls ungeeignet, da sie sehr leicht basische Salze bilden und ja schon in reinem Wasser nur unter Zersetzung löslich sind. Man erhält daher damit Fällungen, die freie Cholsäure und basisches Nitrat und Sulfat enthalten. Die Beimengung dieser basischen Verbindungen macht solche Präparate zur therapeutischen Verwendung höchst ungeeignet.

Reine Quecksilbersalze der Cholsäure erhält man daher nur dann, wenn man von Salzen ausgeht, die weniger zur Bildung basischer Salze neigen. Diesen Anforderungen entsprechen häufig die Quecksilbersalze organischer Säuren. Besonders geeignet erwiesen sich die Salze der Essigsäure, weil die geringe Menge Essigsäure, welche bei der Dissoziation dieser Salze ent-

steht, keine Cholsäure ausfällt, da die Cholsäure in essigsaurem Wasser löslich ist.

Man kann so das Oxyd- und Oxydulsalz leicht herstellen. Trägt man die 5- bis 10prozentige Lösung eines cholsauren Salzes unter lebhaftem Rühren in eine Lösung von Quecksilberoxyd- oder -oxydulacetat ein, so erhält man gelblichweiße Niederschläge, die sich leicht abfiltrieren, auswaschen und trocknen lassen.

Das so erhaltene cholsaure Quecksilberoxydul ($C_{24}H_{39}O_5Hg$) ist ein leichtes gelblichweißes, in Wasser fast unlösliches Pulver. Beim Übergießen mit fixen Alkalien wird schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden. Durch Alkohol wird es zersetzt.

Das cholsaure Quecksilberoxyd



ist ebenfalls ein leichtes gelblichweißes Pulver, das in reinem Wasser sehr schwer löslich ist, während es von Wasser, das Salze gelöst enthält, reichlicher aufgenommen wird. Besonders leicht löst es sich in Kochsalz und Chlorkaliumlösungen, weshalb man auch durch Umsetzen der Kali- oder Natronsalze der Cholsäure mit Quecksilberchlorid nicht das cholsaure Quecksilberoxyd erhalten kann, wie schon eingangs erwähnt wurde. Alkalien scheiden aus dem cholsauren Quecksilberoxyd gelbes Quecksilberoxyd ab. Alkohol löst es unter Zersetzung.

Beide Salze sollen therapeutische Verwendung finden. Sie zeichnen sich durch eine außerordentlich milde Wirkung aus und werden sehr gut vertragen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure, dadurch gekennzeichnet, daß nicht zu verdünnte Lösungen cholsaurer Salze mit möglichst neutralen Lösungen der Quecksilbersalze organischer Säuren versetzt werden.

Fr. P. 359069 vom 2. November 1905. A. P. 811193 vom 9. Juni 1905, E. Woerner (J. D. Riedel). Die 23,3 pCt Hg enthaltende Verbindung wird unter der Bezeichnung Mergal in Mischung mit Tanninalbuminat für die interne Behandlung der Syphilis empfohlen.

No. 170727. (St. 8838.) KL. 12 o. FREDERICK STEARNS & CO.
IN DETROIT (MICH., V. ST. A.).

Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 4. Januar 1906. — Erteilt den 26. März 1906.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung derjenigen Gruppe von Verbindungen, die als organische Superoxydsäuren bezeichnet werden können und die sowohl die Eigenschaften der Superoxyde wie der Säuren besitzen. Alle nach dem Verfahren hergestellten Verbindungen sind durch dieselben Fäulnis hindernden bzw. keimtötenden Eigenschaften ausgezeichnet. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren.

Es ist bereits bekannt, eine Verbindung aus der Klasse der Superoxydsäuren, nämlich die Peroxydphthalsäure, herzustellen, und zwar auf indirektem Wege. Durch Behandlung von Phthalsäureanhydrid mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Natronlauge wird Peroxydphthalsäure erhalten, die dann mit Schwefelsäure in fester Form abgeschieden wird.

Demgegenüber kennzeichnet sich die vorliegende Erfindung dahin, daß durch alleinige Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride zweibasischer Säuren die entsprechenden Superoxydsäuren unmittelbar und in fast reiner Form erhalten werden. Die Erfindung stützt sich auf die Erkenntnis, daß zu dieser Reaktion lediglich eine bestimmte Festsetzung der Mengenverhältnisse nötig war, wobei durch Versuche das jeweilige günstigste ermittelt wurde.

Das Verfahren selbst besteht allgemein in der Mischung einer entsprechenden Menge des gepulverten Anhydrids mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die so lange geschüttelt wird, bis sich ein fester Niederschlag bildet, der aus der betreffenden Superoxydsäure von fast reiner Beschaffenheit besteht.

Das Verfahren sei für die Darstellung der Bernsteinsuperoxydsäure aus Bernsteinsäure-

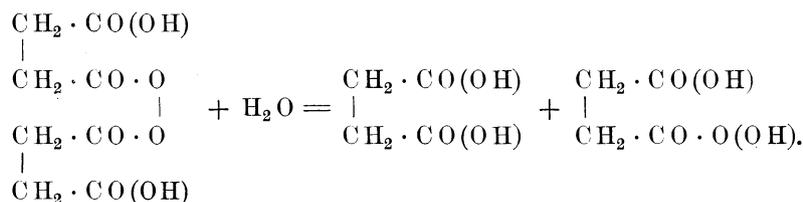
anhydrid des näheren erläutert: Man mischt eine bestimmte Menge des Bernsteinsäureanhydrids mit einer 7prozentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, und zwar im Verhältnis von 25 zu 65, schüttelt die Mischung etwa 35 Minuten und filtriert den Niederschlag ab, den man am besten im Vakuum trocknet. Die Reaktion, die bei dieser besonderen Anwendung des Verfahrens stattfindet, läßt sich wie folgt darstellen:



Die so erhaltene Substanz bildet sich in sehr kleinen, farblosen Kristallen in Plattenform, sie ist wenig löslich in Wasser, Alkohol, Essig, Essigester, schlecht löslich in Äther und praktisch unlöslich in Chloroform und Benzol.

Das neue Produkt ist ein stark keimtötendes Mittel, dessen Wirkung weit größer ist als die einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit demselben Gehalt an aktivem Sauerstoff. Es ist nicht giftig und kann deshalb innerlich mit vollkommener Sicherheit angewendet werden. Wenn die Kristalle in Wasser aufgelöst werden (worin sie anfänglich im Verhältnis 1 zu 120 löslich sind), entsteht eine Lösung, die ohne weiteres stark keimtötende Eigenschaften besitzt.

Beim Stehen findet Hydrolyse statt, und da die Produkte der Hydrolyse löslicher sind als die ursprüngliche Verbindung, so geht ein größerer Prozentsatz der letzteren in Lösung, so daß im Laufe einer halben Stunde fast die doppelte Menge aufgenommen wird, als ursprünglich gelöst war. Die Reaktion, die bei der Hydrolyse stattfindet, läßt sich wie folgt auffassen:



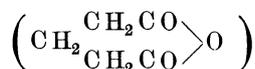
Die Produkte der Reaktion sind Bernsteinsäure und ein neuer Körper, der als Einfach-Überbernsteinsäure bezeichnet werden kann. Die letztere besitzt auch keimtötende Eigenschaften und ihre Wirkung ist dabei vielmals größer als die einer Lösung von Wasserstoff-

superoxyd, die denselben Gehalt an aktivem Sauerstoff besitzt.

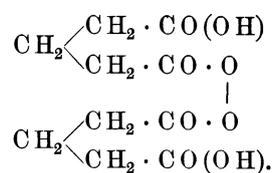
Bei langem Stehen findet eine weitere Reaktion statt, mit dem Ergebnis, daß die Einfach-Überbernsteinsäure in Bernsteinsäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Die Bern-

steinsuperoxydsäure ist in Anbetracht ihres hohen Schmelzpunktes eine sehr beständige Verbindung und kann ohne Zerlegung bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt werden. Ebenso kann man sie monatelang ohne merkbare Zersetzung aufbewahren, wenn man sie in verschlossenen Flaschen hält, und daher ist sie am besten für den Gebrauch in warmen Klimaten geeignet. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eines der neuen Antiseptika durch Schlag zur Explosion zu bringen.

Im weiteren sei die Anwendung des Verfahrens auf die Darstellung der Glutarsuperoxydsäure erläutert, das im wesentlichen mit dem oben beschriebenen übereinstimmt. Nach Bildung des Anhydrids der Glutarsäure



wird dieses mit einer 7- bis 8prozentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gemischt und ungefähr eine halbe Stunde lang bei einer Temperatur von 30° C geschüttelt. Der sich bildende Niederschlag stellt die Glutarsuperoxydsäure dar von der Zusammensetzung



Ganz analog wie Bernsteinsäureanhydrid verhält sich auch Phthalsäureanhydrid, durch dessen Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd die Peroxydphthalsäure erhalten wird.

Es ist klar, daß sich auch die anderen Anhydride zweibasischer Säuren ganz entsprechend wie Bernsteinsäureanhydrid verhalten müssen und bei ihrer Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd die betreffenden Superoxydsäuren ergeben werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Superoxydsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Anhydride mit wäßrigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd bis zur Bildung von Niederschlägen geschüttelt werden.

A. P. 798013 vom 23. Februar 1904. 821291 vom 25. September 1905. Organische Superoxyde scheinen sich bisher in der Therapie durchgängig nicht bewährt zu haben.

No. 160470. (P. 15123.) Kl. 12o. DR. SWIGEL POSTERNAK IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen organischen Phosphorverbindung in Form der freien Säure.

Vom 5. August 1903.

Ausgelegt den 16. Januar 1905. — Erteilt den 3. April 1905.

Das vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen phosphororganischen Säure in freiem Zustande.

Gemäß dem Verfahren des Patentes 147969 erhält man ein Produkt, welches ein Gemisch der sauren Kalk-, Magnesia-, Mangan- und Eisensalze darstellt. Es wurde nun gefunden, daß man dieses Produkt sowie ein beliebiges Gemisch in Wasser löslicher oder unlöslicher Salze obiger phosphororganischer Säure von mineralischen Bestandteilen befreien und zu der freien Säure gelangen kann, indem man behufs Zerlegung der vorhandenen Salze mit der nötigen Menge Schwefelsäure versetzt und hierauf mit einem Gemisch von Alkohol und Äther extrahiert, wobei nur die freie phosphororganische Säure in Lösung geht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die

Säure in sirupöser Form, frei von mineralischen Beimengungen irgendwelche Art. Behufs Verseifung entstandener Ester kocht man mit einem kaustischen Alkali, alsdann fällt man mit einem Metallsalz und behandelt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff in der aus der Patentschrift 147969 ersichtlichen Weise. In der Patentschrift 147969 sowie in dem Comptes rendus de l'Académie des Sciences (137, 1903, S. 203, Zeile 12) ist zwar auch schon die Behandlung des nach dem Verfahren genannter Patentschrift erhältlichen Produkts mit Alkohol allein erwähnt, doch hat diese Alkoholbehandlung nur den Zweck, vorhandenes Wasser möglichst zu entfernen und das Trocknen der Produkte zu erleichtern und zu beschleunigen, während die Alkohol-Äther-Behandlung bei dem vorliegenden Verfahren die Darstellung der freien Säure bezweckt.

Beispiel:

Die nach dem Verfahren der Patentschrift 147969 durch Zerlegen des Kupferniederschlags aus 100 kg Ölkuchen oder Samen erhaltene Lösung wird im Vakuum eingedunstet, der Sirup mit ungefähr der doppelten Menge der zur Umsetzung der vorhandenen Salze nötigen Schwefelsäure zusammengebracht, hierauf mit einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 1 bis 3 Vol. Äther extrahiert und das Lösungsmittel verdunstet. Infolge der stark sauren Eigenschaften der freien phosphororganischen Säure tritt beim Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung teilweise Veresterung ein. Um den gebildeten Ester in die freie Säure überzuführen und zu der reinen, einheitlichen Säure zu gelangen, ist es daher erforderlich, den Rückstand wieder in Wasser zu lösen, die erhaltene Lösung behufs Verseifung der beigemengten Ester mit einem Überschuß von Alkali zu kochen, hierauf die phosphororganische Säure mittelst eines Metallsalzes wieder zu füllen und den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Niederschlag mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Nach Abfiltrieren des Schwefelmetalles und Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum erhält man dann die freie phosphororganische Säure in sirupöser Form, vollkommen frei von organischen Beimengungen irgendwelcher Art.

Die in dieser Weise erhaltene Säure stellt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine gelblich gefärbte Substanz von honigartiger Beschaffenheit dar. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2P_2H_8O_9$. Sie reagiert stark sauer, wirkt auf das polarisierte Licht nicht ein und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Die Säure ist vierbasisch. In Alkohol, Ätheralkohol, Glycerin und Wasser ist sie leicht löslich, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Eisessig. Gegen Alkalien und Oxydationsmittel ist sie selbst bei

Siedetemperatur ziemlich beständig. Durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren zerfällt sie bei 130 bis 160° C quantitativ in Phosphorsäure und Inosit.

Behufs Zerlegung der Salze können selbstverständlich an Stelle der im Beispiel verwendeten Schwefelsäure auch andere starke Säuren verwendet werden, deren Salze in Ätheralkohol unlöslich sind.

Die phosphororganische Säure soll zu Nahrungszwecken in physiologischen sowie pathologischen Fällen Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen organischen Phosphorverbindungen in Form der freien Säure, darin bestehend, daß man ein beliebiges Gemisch der Salze dieser Verbindung nach Zusatz der zur Umsetzung in die freie Säure erforderlichen Menge einer starken Mineralsäure, deren Salze in Ätheralkohol unlöslich sind, mit einer Mischung von Alkohol und Äther behandelt, den nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand behufs Verseifung von entstandenen Estern mit kaustischem Alkali kocht, durch Fällen mittelst eines Metallsalzes und nachfolgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff gemäß Patent 147969 eine wäßrige Lösung der reinen, freien phosphororganischen Säure darstellt und hierauf im Vakuum eindampft.

Chemisch zu bemerken ist hier, daß die Umwandlung des Phytins in Inosit und Phosphorsäure außer durch starke Mineralsäuren nach den Beobachtungen von U. Suzuki und K. Yoshimura (Bull. Coll. of Agric., Tokyo 7, 503, Centr. Bl. 1907 II, 1636) auch durch ein Enzym „Phytase“ bewirkt wird, so daß es nicht unwahrscheinlich erscheint, die Verbindung als eine Inositphosphorsäure (resp. deren Anhydrid) aufzufassen. Vergl. auch C. Neuberg, Biochem. Zeitschr. 95, 443, 9, 557.

No. 164298. (P. 16458.) Kl. 12 o. Dr. SWIGEL POSTERNAK IN PARIS.

Verfahren zur Herstellung löslicher saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Phosphorverbindung.

Vom 20. September 1904.

Ausgelegt den 2. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Genauere physiologische Untersuchungen haben gezeigt, daß die unlöslichen, vollkommen mit Erdalkalien oder Metallbasen gesättigten Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungsstoffen enthaltenen Phosphorverbindungen vom Darmkarnal ebensowenig ab-

sorbiert werden können wie die anorganischen Phosphate. Daher das Bestreben, zu löslichen Erdalkali- bzw. Metallsalzen zu gelangen, welche, einmal absorbiert, auch vom Organismus assimiliert werden können.

In der Patentschrift 147969 wurde gezeigt,

daß man zu solchen löslichen Erdalkali-, Mangan- und Eisensalzen gelangen kann, indem man die mineralsauren Extrakte der Pflanzensamen, Ölkuchen usw. mit durch Schwefelwasserstoff zerlegbaren Metallsalzen fällt, die Fällung mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Eindampfen der Lösung ein Gemisch der sauren Erdalkali-, Mangan- und Eisensalze in festem Zustand isoliert. Ein anderer Weg wurde früher schon in den Berichten d. D. chem. Ges., XXX, 1897, S. 2299 beschrieben, darin bestehend, daß das unlösliche Magnesiumkalksalz der phosphororganischen Säure mit viel Essigsäure behandelt, die Lösung von Kalk mittelst Oxalsäure befreit und das in Lösung verbleibende saure Magnesiumsalz nach Abdampfen der Essigsäure durch Eingießen der stark konzentrierten Lösung in viel absoluten Alkohol gefällt wurde.

Wenn auch letztere Methode nicht verallgemeinert werden kann, so zeigt sie doch mit der erstgenannten der Patentschrift 147969 insofern Ähnlichkeit, als in beiden Verfahren die Isolierung der löslichen Salze nach Entfernung eines Teils der zur Sättigung der phosphororganischen Säure benutzten Base (Kalk, Schwermetall), durch welche die Unlöslichkeit der Verbindung bedingt war, bewirkt wird. Durch das hier zu beschreibende Verfahren wird nun ein weiterer Fortschritt in der Herstellung saurer, löslicher Erdalkali- bzw. Metallsalze der phosphororganischen Säure erzielt, indem es erlaubt, direkt aus sauren Lösungen der wasserunlöslichen Salze in einer einzigen Operation die löslichen Salze auszufällen, ohne daß es nötig wäre, intermediär irgendwelche Bestandteile aus den sauren Lösungen der in Wasser unlöslichen Salze der phosphororganischen Säure zu entfernen.

Das vorliegende Verfahren stützt sich auf folgende neuen Beobachtungen:

Löst man ein unlösliches Salz der organischen Phosphorverbindung in einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Mineralsäure bzw. starken organischen Säure und vermischt hierauf die erhaltene Lösung mit 1 bis 2 Volumenteilen Alkohol, so erhält man eine Fällung, die zum kleinen Teil aus in Wasser löslichen, in der Hauptsache aber aus wasserunlöslichen Salzen der phosphororganischen Säure besteht. Verwendet man zur Lösung einen Überschuß an Säure, so verschiebt sich das Verhältnis zwischen dem löslichen und unlöslichen Teil der Alkoholfällung wesentlich zugunsten des löslichen Anteils, bis endlich bei Anwendung eines gewissen Überschusses an Säure die Fällung ausschließlich aus den zweifach sauren, in Wasser vollkommen löslichen Salzen der organischen Phosphorverbindung besteht. Bei Verwendung einer noch größeren Menge an Säure nimmt die Fällung wieder ab infolge Bildung

von noch saureren (dreifach saurer), bereits in wäßrigem Alkohol leicht löslichen Salzen.

Der Säureüberschuß, welcher nötig ist, um die Alkoholfällung bei möglichst hoher Ausbeute gerade löslich zu erhalten, ist schwankend je nach der Natur der zur Anwendung gelangenden Säure bzw. der Natur der basischen Bestandteile des unlöslichen Salzes, läßt sich aber durch Versuche leicht ermitteln. Zu diesem Zwecke werden zu einer Reihe abgewogener Proben des unlöslichen Erdalkali- bzw. Metallsalzes steigende Mengen von Säure zugesetzt, die erhaltenen Lösungen mit 1 bis 2 Teilen Alkohol vermischt und hierauf die Ausbeuten und Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Fällungen bestimmt. Diejenige Probe, welche eine vollkommen lösliche Fällung bei höchster Ausbeute ergibt, zeigt die Säuremenge an, welche man zu dem in Arbeit genommenen unlöslichen Salzen zusetzen muß. Es ist selbstverständlich, daß man die anzuwendende Säure so zu wählen hat, daß sie mit der Base des zu verarbeitenden unlöslichen Salzes ein in wäßrigem Alkohol lösliches Salz zu bilden vermag.

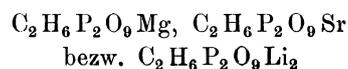
Wie bereits erwähnt, wurde die Alkoholfällung auch in dem in den Berichten d. D. chem. Ges., Bd. XXX, S. 2299, beschriebenen Verfahren angewendet, aber erst nach Entfernung der schädlichen Basenmenge in Form von Calciumoxalat und nach Eindampfen der Lösung, d. h. nach Abdampfen der Essigsäure.

Gemäß Patent 160470 wird ferner ein Alkoholäthergemisch zur Auflösung der von Basen völlig befreiten, reinen organischen Phosphorsäure benutzt; man bestrebt dort folglich die Erreichung eines anderen Zieles.

Beispiel 1.

10 kg eines unlöslichen, mit Kalk vollständig gesättigten Kalksalzes der organischen Phosphorverbindung werden in etwa 30 l einer 10prozentigen Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit etwa 85 l Alkohol von 95 pCt gefällt. Die Fällung wird abfiltriert und abgepreßt, die Preßkuchen nochmals mit Wasser angerührt, wieder filtriert und hierauf im Vakuum bei etwa 50 bis 60° getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein blendend weißes Pulver, das sich in Wasser vollkommen auflöst und aus dem zweifachsauren Kalksalz besteht. Es enthält 22,49 pCt Phosphor und 12,49 pCt Calcium.

In ähnlicher Weise kann man auch lösliche Magnesium-, Strontium-, Mangan-, Lithiumsalze usw. darstellen. Die löslichen Magnesium-, Strontium- und Lithiumsalze sind ebenfalls weiße Pulver, deren Zusammensetzung sich den Formeln



annähert. Das Mangansalz bildet ein schwach rosa gefärbtes Pulver von der Zusammensetzung $C_2H_6P_2O_9Mn$.

Beispiel 2.

10 kg einer mittelst Kalk oder Calciumacetat aus irgendwelchem Extrakt von Pflanzensamen oder Ölkuchen erhaltenen Fällung werden in 20 bis 25 l einer 10 prozentigen Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung mit 30 l Alkohol von 95 pCt gefällt. Die Fällung wird wie im Beispiel 1 weiter verarbeitet. Das erhaltene Produkt stellt ein weißes, in Wasser lösliches Pulver dar und besteht aus einem Gemisch von sauren Kalk-, Magnesium- und Mangansalzen der phosphororganischen Säure.

Beispiel 3.

10 kg einer mittelst Kalk oder Calciumacetat aus irgendwelchem Extrakt von Pflanzensamen oder Ölkuchen erhaltenen Fällung werden in 20 bis 22 l einer 20 prozentigen Salpeter-

säure gelöst und die filtrierte Lösung mit 30 l Alkohol von 90 pCt versetzt. Die Fällung wird wie im Beispiel 1 weiter verarbeitet. Das erhaltene Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

$$P = 22,2 \text{ pCt}; \text{ Ca} = 11,06 \text{ pCt}; \\ \text{Mg} = 1,77 \text{ pCt}.$$

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung löslicher, saurer Salze der organischen, in den meisten pflanzlichen Nahrungstoffen enthaltenen Phosphorverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Wasser unlöslichen Salze der Säure oder Salzgemische in Wasser durch Zusatz einer Säure auflöst und in Gegenwart eines bestimmten Überschusses der Säure ohne vorherige Ausfällung von Basen mit Alkohol ausfällt, wobei die zuzusetzende Säure so gewählt wird, daß sie mit der Base des verarbeiteten unlöslichen Salzes ein in verdünntem Alkohol lösliches Erdalkali- bzw. Metallsalz bildet.

No. 167637. (B. 37917.) KL. 12o. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE
IN WALDHOF B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin.

Vom 17. August 1904.

Erloschen Dezember 1907.

Ausgelegt den 5. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

Die rein chemische Reduktion des Nitroguanidins mittelst Zinkstaub und Essigsäure (vergl. Patentschrift 59241) führt zum Aminoguanidin. Die elektrolytische Reduktion dieses Körpers verläuft am Zink und am Platin mit unbefriedigenden Ausbeuten an Aminoguanidin; am Platin tritt sogar Guanidinbildung ein. Es wurde nun gefunden, daß sich im Gegensatz hierzu bei Verwendung einer Zinnkathode bzw. bei Verwendung von anderen Kathoden unter Zugabe von Zinnsalzen oder pulverförmigem Zinn das Nitroguanidin elektrolytisch glatt zum Aminoguanidin reduzieren läßt. Während aber die Anwesenheit erheblicher Säuremengen für die Ausführung der Reduktion an einer Zinnkathode bzw. unter Zinnsalzzusatz bei anderen Nitrokörpern geradezu Bedingung ist (vergl. Patentschrift 116942), zeigte sie sich wider Erwarten beim Nitroguanidin als äußerst schädlich, und es wurde gefunden, daß die Reduktion hier nur in einer nahezu neutralen Lösung mit annehmbarer Ausbeute verläuft. Verwendet man eine Zinnkathode, die entweder von vornherein sich in einem aufgelockerten oder aufgerauten

Zustande befindet, oder stellt man diesen Zustand während der Elektrolyse durch Zugabe eines Zinnsalzes, wie z. B. Zinnchlorür her, so ist die Stromausbeute an Aminoguanidin nicht nur eine sehr hohe, über 80 pCt der Theorie, sondern man kann von Beginn der Elektrolyse mit einem geringeren Spannungsaufwand arbeiten. Die Elektrolyse wird in der Weise durchgeführt daß man das im Elektrolyten schwach lösliche Nitroguanidin durch starkes Rühren suspendiert, wodurch es nach Bedarf in Lösung geht und depolarisiert. Während der Elektrolyse muß der Kathodenelektrolyt durch geeignete Vorrichtungen auf 8 bis 10° gekühlt werden. Die Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken, es können z. B. solche von 200 bis 800 Ampere pro Quadratmeter verwendet werden.

Beispiele:

In dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle werden 1,04 kg Nitroguanidin mittelst eines Rührers in 34 Litern durch Schwefel-

säure schwach angesäuerten Wassers suspendiert. Als Kathode wird eine aufgeraute Zinnkathode verwendet. Die Suspension ist während des Stromdurchgangs auf 10° abzukühlen. Im Laufe der Elektrolyse wird nur so viel Säure zugefügt, als nötig ist, um das entstehende Amin zu binden; der Elektrolyt bleibt also fast neutral. Die Stromdichte betrug 250 Ampere pro Quadratmeter. Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Aminoguanidin nach bekannten Methoden als solches isoliert; eventuell kann es direkt in der Flüssig-

keit zu anderen Zwecken verarbeitet werden. Die Ausbeute entspricht 81,3 pCt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres in möglichst neutraler Suspension unter Verwendung einer Zinnkathode oder von anderen Kathoden, in diesem Falle unter Zugabe von Zinnpulver oder Zinnsalzen, elektrolytisch reduziert.

No. 186005. (V. 6206.) KL. 12 o.

VALENTINER & SCHWARZ IN LEIPZIG-PLAGWITZ.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure.

Vom 1. Oktober 1905.

Ausgelegt den 11. Februar 1907. — Erteilt den 29. April 1907.

Die Darstellung im Kern fluorierter aromatischer Verbindungen ist von vielen Seiten angestrebt und ausgeführt worden. Die bisher bekannt gewordenen Methoden ließen jedoch wegen der geringen Ausbeuten gedachter Verbindungen nur eine wissenschaftliche Verwertung zu: Die Arbeiten von Wallach (Diazopiperididmethode), R. Schmidt und H. von Gehren, Journal f. pr. Chem., Bd. 109, S. 394 (Diazoamidobenzoesäure), Ekbohm und Manzelius, Ber. d. D. chem. Ges. XXII, 1846, ferner die Fluorierungsmethode von Lenz, Ber. d. D. chem. Ges. X, 1135 und XII, 580 (Zersetzung trockener Diazosulfonsäuren mit Fluorwasserstoffsäure) und endlich die Darstellung aus Diazochloriden aromatischer Verbindungen und konzentrierter wäßriger Flußsäure (Patentschrift 96153).

Letzteres Verfahren bildet einen wesentlichen Fortschritt in der Gewinnung von Fluorverbindungen; die Ausbeute wurde so erhöht, daß die technische Darstellung möglich wurde. Immerhin ließ die Ausbeute durch die schwankenden Resultate von 6 bis 20 pCt im Kern fluorierten Materials sehr zu wünschen übrig.

Es wurde nun gefunden, daß diesem Umstand dadurch zu begegnen ist, daß man vor der Zersetzung, nachdem die Flußsäureeinwirkung stattgefunden und aus der Diazochloridlösung eine Diazofluoridlösung entstanden war, Eisenchlorid als Katalysator hinzugibt, wodurch die beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung stattfindende Entstehung der kernfluorierten Verbindung wesentlich schneller und

glatter verläuft und eine bedeutend höhere Ausbeute ergibt. Die Ausbeute erhöht sich durch einen etwa 5prozentigen Zusatz von Eisenchlorid in 10prozentiger Lösung auf etwa 40 pCt des Ausgangsmaterials.

Zur Ausführung mischt man 9,2 kg Benzidin mit 13,8 kg konzentrierter Salzsäure und 18 kg Wasser und diazotiert, unter Eiskühlung von außen, mit 7 kg Natriumnitrit. Die klare Lösung des Tetrazochlorids wird in konzentrierte wäßrige Flußsäure eingetragen unter Zusatz von 500 g Eisenchlorid in 10prozentiger Lösung. Die im doppelwandigen Kessel befindliche Lösung von Tetrazochlorid, Flußsäure und Eisenchlorid wird langsam durch Dampf so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Das gebildete Difluordiphenyl wird durch Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben. Auf dieselbe Weise lassen sich Fluorverbindungen des Benzols und seiner Homologen, des Pseudocumidins und Naphthylamins in vorzüglicher Ausbeute gewinnen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konzentrierter Flußsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung in Gegenwart von Eisenchlorid ausführt.

Difluordiphenyl kommt als Fluorheumin in Mischung mit Fluorphenetol in den Handel. Vergl. auch D. R. P. 105916, 106513 und 96153.

No. 174941. (E. 21785.) Kl. 12q. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus o-Nitrobenzaldehyd.

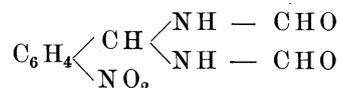
Vom 20. Oktober 1905.

Ausgelegt den 12. April 1906. — Erteilt den 16. Juli 1906.

Bisher wurde das Chinazolin auf umständliche Weise nach dem Gabriel-Colman'schen Verfahren (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1904, Bd. 37, S. 3644) gewonnen, welches darin besteht, daß man o-Nitrobenzylamin durch Reduktion und Acylierung in Dihydrochinazolin überführt und dieses dann mittelst Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Chinazolin oxydiert.

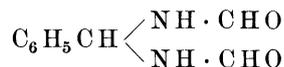
Es wurde nun gefunden, daß man unmittelbar zum einfachen, nicht hydrierten Chinazolin gelangen kann, wenn man das mittelst gasförmiger Salzsäure gewonnene Kondensationsprodukt von o-Nitrobenzaldehyd mit Formamid der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure unterwirft.

Dieses bisher noch nicht bekannte Kondensationsprodukt erhält man hierbei in glatter Ausbeute, und die Kondensation findet in der Weise statt, daß ein Molekul Nitrobenzaldehyd sich mit zwei Molekulen Formamid unter Austritt eines Molekules Wasser verbindet; das entstandene Produkt besitzt die Zusammensetzung $C_9H_9N_3O_4$ und ist als o-Nitrobenzylidendiformamid von der Formel:

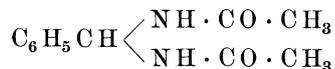


aufzufassen.

Allerdings hat schon Bülow, wie aus einer kurzen Mitteilung (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 26 [1893] S. 1972) zu ersehen ist, durch 24 stündiges Erhitzen von Benzaldehyd und Formamid bzw. Acetamid auf dem Wasserbade Kondensationsprodukte von der Formel:



und

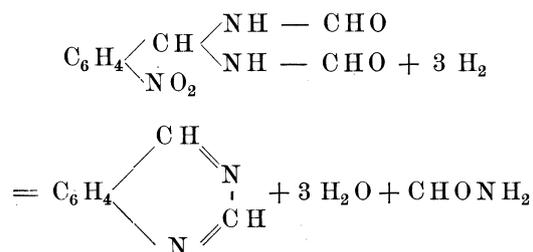


erhalten. Gleichzeitig entstehen bei dieser Art der Kondensation auch andere, teils untersuchte, teils nicht näher charakterisierte Produkte, deren Anhäufung durch längeres Kochen der Aldehyd-Amidgemische wesentlich erhöht werden kann.

Dem gegenüber führt die Anwendung gasförmiger Salzsäure auch beim Benzaldehyd

glatt und in kürzester Zeit zu den Kondensationsprodukten der oben gegebenen Formulierung.

Behandelt man dieses o-Nitrobenzylidendiformamid in verdünntessigsaurer Lösung mit Zinkstaub, so geht es gemäß der Gleichung:



in Chinazolin über.

Beispiel 1.

Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd und Formamid [o-Nitrobenzylidendiformamid].

120 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 240 g Formamid übergossen und auf 40 bis 50° erwärmt. In die noch warme Lösung wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit beginnt die Lösung zu schäumen, erwärmt sich äußerst stark und erstarrt plötzlich nach weiterem kurzen Einleiten von Salzsäure zu einem gelblichweißen Kristallbrei. Nach einstündigem Stehen wird dieser mit 100 ccm kaltem absoluten Alkohol gut verrieben, mit Eis abgekühlt, auf ein Filter gebracht und einige Male mit 50 prozentigem kaltem Alkohol nachgewaschen. Zur völligen Reinigung wird das o-Nitrobenzylidendiformamid aus heißem Wasser umkristallisiert und bildet alsdann schmale, sternförmig gruppierte Prismen vom Schmelzpunkt 177 bis 178°. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, dagegen in 15 Teilen heißem Wasser, in Alkohol auch in der Wärme nur mäßig löslich, in Äther unlöslich.

Analyse: 0,1732 g gaben 0,3086 g CO_2 und 0,0651 g H_2O .

Gefunden: 48,69 pCt C und 4,17 pCt H.

Berechnet für $C_9H_9N_3O_4$: 48,42 pCt C und 4,12 pCt H.

Beispiel 2.

Reduktion des o-Nitrobenzylidendi-formamids zu Chinazolin.

30 g reines o-Nitrobenzylidendi-formamid und 100 g Zinkstaub werden in einem verschließbaren Gefäß mit 100 g Wasser über-gossen, alsdann 500 g 25 prozentige Essig-säure zugefügt und gut vermischt. Die Masse erwärmt sich rasch, und man muß durch Kühlung dafür sorgen, daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Gleichzeitig muß die Lösung möglichst farblos bleiben.

Nach dem Abkühlen werden unter stetem Schütteln im Laufe einer Stunde noch 60 g Zinkstaub zugefügt. Die klare farblose Lösung wird in einen Scheidetrichter filtriert, mit Eis-stücken gekühlt und mit 600 ccm 43 pro-zentiger Kalilauge versetzt, alsdann durch-gerührt und zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird abdestilliert; es hinterbleibt das Chinazolin als schwach gelblich gefärbtes Öl, welches nach einigem

Stehen kristallinisch erstarrt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das so gewonnene Chinazolin destilliert bei einem Druck von 764 mm bei 241,5° und schmilzt, wie schon Gabriel und Colman angegeben, bei 48 bis 48,5°. Es besitzt den charakteristischen an unreines Acetamid er-innernden Geruch und erwies sich als identisch mit dem von Gabriel und Colman dar-gestellten Chinazolin.

Durch die Patentschrift 161 401, Kl. 12 p, ist die blutdruckherabsetzende Wirkung des Chinazolinbromethylats bekannt geworden; es soll daher das Chinazolin als Ausgangsmaterial für die Herstellung pharmazeutisch verwend-barer Verbindungen dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Chinazolin aus o-Nitrobenzaldehyd dadurch gekennzeichnet, daß das durch Kondensation von o-Nitrobenz-aldehyd mit Formamid mittelst gasförmiger Salzsäure gewonnene Produkt in schwach essig-saurer Lösung durch Zinkstaub reduziert wird.

No. 164426. (K. 27845.) Kl. 12 p. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung eines Benzoylderivates aus Phenyl-dihydrochinazolin.

Vom 7. August 1904.

Ausgelegt den 22. Mai 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Das vorliegende Verfahren betrifft die Dar-stellung eines Benzoylderivates aus Phenyl-dihydrochinazolin, wobei sich ergeben hat, daß bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Phenyl-dihydrochinazolin das Dibenzoylderivat des Phenyltetrahydrochinazolins entsteht.

Beispiel:

4,5 kg Phenyl-dihydrochinazolin (Orexin-base bzw. die entsprechende Menge salz-saures Orexin) werden in 30 kg Pyridin ge-löst bzw. suspendiert und durch eine Kälte-mischung gekühlt. Nach dem allmählichen Zulauf von 12 kg Benzoylchlorid läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert die Pyridinbasen unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure, gießt die Lösung ab und wäscht den Rückstand nacheinander mit Wasser, Sodalösung und

Wasser. Die meist harzige Masse wird mit Alkohol verrieben, wobei sie kristallinisch wird. Man reinigt durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol und erhält so weiße Kristallnadeln vom Fp. 168 bis 169°, deren Zusammensetzung auf die Formel eines Phenyl-dibenzoyloxytetrahydrochinazolins stimmt (gef. C: 77,22 pCt, H: 5,14 pCt, N: 6,63 pCt). Beim Verseifen mit Säuren liefert der Körper wieder Orexin (Phenyl-dihydrochinazolin).

Die neue Verbindung soll zu therapeuti-schen Zwecken Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Benzoyl-derivates aus Phenyl-dihydrochinazolin, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Phenyl-dihydro-chinazolin Benzoylchlorid einwirken läßt.

No. 161235. (M. 25849.) Kl. 12p. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

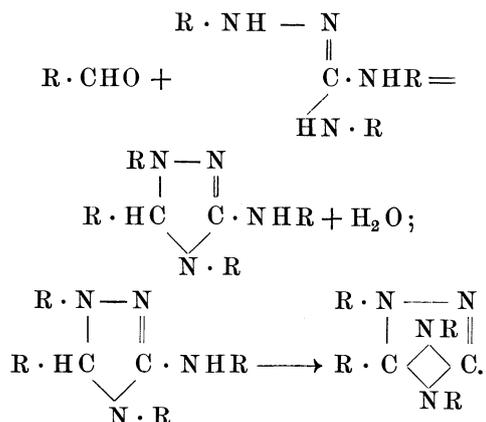
Verfahren zur Darstellung von Endiminotriazolen.*Zusatz zum Patente 159692 vom 6. März 1904.*

Vom 27. Juli 1904.

Ausgelegt den 13. Februar 1905. — Erteilt den 8. Mai 1905.

Im Patent 159692, Kl. 12p, wurde gezeigt, daß die Endiminotriazole leicht durch Kondensation von Triarylamino Guanidinen mit Carbonsäuren oder deren Chloriden entstehen. Es hat sich nun herausgestellt, daß nicht allein Carbonsäuren, sondern auch Aldehyde zu einer solchen Kondensation mit den substituieren Aminoguanidinen befähigt sind. Es bilden sich dabei Anilidodihydrotriazole, welche durch Oxydation mittelst Quecksilberoxyds, Eisenchlorids oder besser salpetriger Säure in die bekannten Endiminotriazole übergehen.

Der Vorgang wird durch folgende Formeln erläutert:

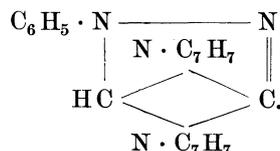
**Beispiel 1.****Endanilodiphenyltriazol.**

100 g Triphenylaminoguanidin werden in $\frac{1}{4}$ l gewöhnlichen Alkohols mit 100 g Formaldehyd (40 prozentige Lösung) unter Rückfluß gekocht, bis vollkommene Lösung erfolgt, wozu kaum $\frac{1}{2}$ Stunde erforderlich ist. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem steifen Brei glänzender weißer Nadeln, die das 1, 4-Diphenyl-3-anilidodihydrotriazol darstellen. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther und siedendem Alkohol, schwer in Gasolin. Er schmilzt bei 128° C. Zur Oxydation löst man in 50 bis 60 prozentiger Essigsäure und versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit Nitritlösung, bis die Flüssigkeit eine dauernd schwach gelbliche Färbung angenommen hat. Es scheidet sich nun bald ein Gemenge von Endiminotriazolnitrat und -nitrit ab. Zur Isolierung gießt man entweder die Reaktions-

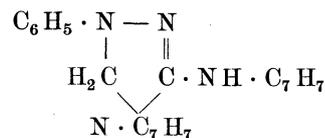
flüssigkeit in verdünnte Salpetersäure und gewinnt so das Nitrat, oder man fällt gleich die Base durch Ammoniak.

Beispiel 2.**Endanilotriphenyltriazol.**

100 g Triphenylaminoguanidin werden mit 40 g Benzaldehyd etwa 10 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter Wasserausscheidung Kondensation zu 1, 4, 5-Triphenyl-3-anilidodihydrotriazol erfolgt. Letzteres kristallisiert aus der alkoholischen Lösung der Schmelze in farblosen Nadeln, die bei 164° C schmelzen. Die Verbindung läßt sich analog dem Diphenylanilidodihydrotriazol zum Endanilotriphenyltriazol oxydieren.

Beispiel 3.**Phenyl-p-tolylendotoluidotriazol**

Man erwärmt 100 g Phenyl-di-p-tolylaminoguanidin (aus Phenylhydrazin und Carbodi-p-tolylimid) in 300 ccm gewöhnlichen Alkohols mit der gleichen Gewichtsmenge Formaldehydlösung (40 prozentig) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, wobei eine klare Lösung entsteht, aus der beim Erkalten Phenyl-p-tolyltoluidodihydrotriazol



vollkommen rein in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° auskristallisiert. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, in Alkohol erst in der Wärme. Zur Überführung in Phenyltolylendotoluidotriazol löst man das Dihydrotriazol in Essigsäure von 50 bis 60 pCt und fügt

Eisenchloridlösung hinzu, bis die Flüssigkeit eine dauernd gelbe Färbung angenommen hat. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt jetzt beim Verdünnen mit Wasser klar. Aus der mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzten Lösung wird das Endiminotriazol als Nitrat ausgefällt. Dieses wird dann mit Ammoniak zersetzt und so die freie Base gewonnen. Aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert, stellt die Substanz zitronengelbe, feine verfilzte Nadeln dar, die bei 170° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol.

Die Oxydation kann auch mit Permanganat vorgenommen werden, wobei man in ganz derselben Weise verfährt wie bei Verwendung von Eisenchlorid.

Oxydiert man mittelst Kaliumbichromat, so fällt nach beendigter Oxydation das schwer-

lösliche Chromat des Endiminotriazols aus der Reaktionsflüssigkeit aus, woraus die Base ebenfalls durch Ammoniak leicht gewonnen werden kann.

Noch einfacher gestaltet sich die Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyd. Hierbei löst man die Base in Essigsäure und fügt noch verdünnte Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Oxydation kann man die Base durch Ammoniak sofort rein ausfällen.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 159 692 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Endiminotriazolen, darin bestehend daß man die Triarylaminoguanidine anstatt mit Carbonsäuren mit Aldehyden kondensiert und die dadurch entstehenden Anilidodihydrotriazole zu Endiminotriazolen oxydiert.

No. 167572. (E. 10527.) Kl. 12 q. DR. ALFRED EINHORN IN MÜNCHEN.

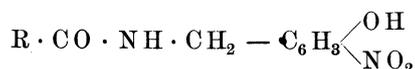
Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-xybenzylamin.

Vom 5. Januar 1905.

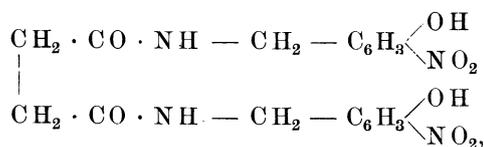
Ersuchen Mai 1906.

Ausgelegt den 5. Oktober 1905. — Erteilt den 27. Dezember 1905.

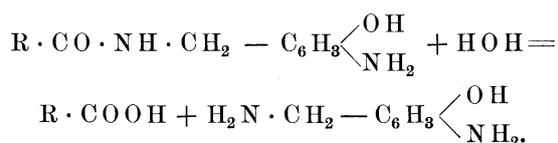
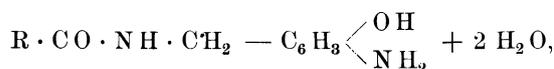
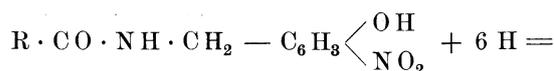
Es wurde gefunden, daß das m-Nitro-o-xybenzylamin bei der Reduktion in das m-Amino-o-xybenzylamin übergeht, und daß man dieses auch erhält, wenn man die N-acylierten m-Nitro-o-xybenzylamine vom Typus



oder das N-Succinyl-m-nitro-o-xybenzylamin



welche im Patent 156 398 beschrieben sind, oder das N-Phthal-m-nitro-o-xybenzylamin des Patentes 134 979 zuerst durch Reduktion in die m-Amino-o-xybenzylacylamine überführt und diese dann der hydrolytischen Spaltung unterwirft. Diese beiden Prozesse lassen sich auch in einer Operation durchführen, z. B.



Es hat sich herausgestellt, daß das m-Amino-o-xybenzylamin ein wertvoller photographischer Entwickler ist.

Von einzelnen m-Amino-o-xybenzylverbindungen, nämlich dem m-Amino-o-xybenzylalkohol, seinen Äthern und Estern sowie von der m-Amino-o-xybenzylsulfosäure ist es bekannt, daß sie wertvolle Eigenschaften als photographische Entwickler besitzen; das gilt aber keineswegs von allen m-Amino-o-xybenzylverbindungen.

Abkömmlinge des Benzylamins sind in dieser Hinsicht überhaupt noch nicht geprüft worden. Es war daher nicht vorauszusehen, daß das m-Amino-o-xybenzylamin ein wertvoller Entwickler ist.

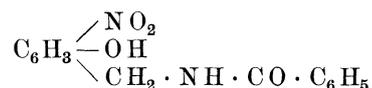
Beispiel 1.

10 g m-Nitro-o-xybenzylamin (Patent 134 979, Kl. 12 o) werden in konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 15 g Zinn reduziert, dann verdünnt man die Reaktionsmasse mit Wasser, entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dunstet das Filtrat zweckmäßig

im Vakuum ein; es hinterbleibt dann das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins, welches man zur Reinigung in heißer Salzsäure auflöst und durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte Lösung wieder ausfällt, wobei man es in farblosen Nadelchen erhält, die unter 300° nicht schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

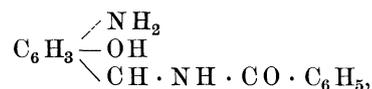
Beispiel 2.

10 g m-Nitro-o-oxybenzylbenzoylamin



werden mit 15 g Zinn und konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung erfolgt. Kühlt man die Masse dann ab, so scheidet sich in der Regel ein Zinndoppelsalz in Form eines bald erstarrenden Öles ab.

Gibt man Wasser zur Reduktionsflüssigkeit und stumpft einen Teil der Salzsäure mit Natronlauge ab und entzinnt dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, so fällt nun auf Zusatz von Ammoniak aus dem Filtrat das m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin aus:



welches man z. B. durch Auflösen in Salzsäure und vorsichtiges Wiederausfällen mit Ammoniak reinigt, wobei man es in derben farblosen Nadeln erhält, die bei 186° schmelzen. Beim Eindunsten mit Salzsäure im Exsikkator liefert es ein salzsaures Salz, das in farblosen Wäzchen kristallisiert.

Kocht man das m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin mit konzentrierter Salzsäure einige Stunden unter Rückfluß, so spaltet es Benzoesäure ab. Diese wird abfiltriert und der Rest der verdünnten, sauren Flüssigkeit durch Extraktion mit Äther entzogen. Dunstet man dann die salzsaure Lösung vorsichtig ein, so hinterbleibt das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins.

Beispiel 3.

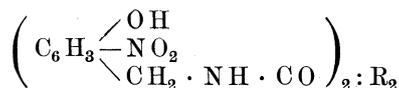
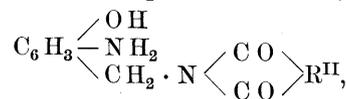
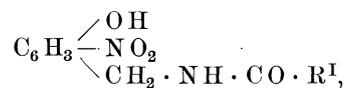
25 g m-Nitro-o-oxybenzylbenzoylamin werden mit 130 g konzentrierter Salzsäure und 38 g Zinn auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lösung erfolgt; nach weiteren 10 Minuten gießt

man vom überschüssigen Zinn ab, wäscht mit wenig konz. Salzsäure nach und erhitzt die Flüssigkeit unter Rückfluß dann noch 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf verdünnt man mit Wasser, nimmt die abgeschiedene Benzoesäure in Äther auf, entzinnt die Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und dunstet das Filtrat dann vorsichtig ein, wobei das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins zurückbleibt.

Das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins ist in Wasser sehr leicht löslich. Man reinigt es, indem man Salzsäuregas in die gekühlte wäßrige Lösung einleitet, wobei es sich in farblosen Nadelchen abscheidet, die unter 300° nicht schmelzen; auch in Alkohol ist das Salz leicht löslich. Auf Zusatz von kohlensauren oder ätzenden Alkalien oder Ammoniak wird die wäßrige Lösung allmählich dunkelbraun gefärbt, und es finden flockige Abscheidungen statt; mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Aus Goldchloridlösung wird ebenfalls unter Violett färbung Gold abgeschieden. Fügt man zu der ammoniakalisch gemachten Salzlösung Tollenssche Silberlösung, so fällt Silber aus. Mit Platinchlorid fällt aus der Salzlösung ein schwer lösliches Platindoppelsalz in feinen gelben Nadelchen aus, auch liefert das m-Amino-o-oxybenzylamin ein Zinndoppelsalz, welches in prismatischen Nadelchen kristallisiert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin, darin bestehend, daß man m-Nitro-o-oxybenzylamin reduziert oder die m-Nitro-o-oxybenzylacylamine ein- und mehrbasischer Säuren der Formeln



in die m-Aminoverbindungen überführt und diese durch Hydrolyse in die entsprechenden Säuren und m-Amino-o-oxybenzylamin in einer oder in zwei getrennten Operationen zerlegt.

No. 193661. (F. 22607.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung leicht löslicher und beständiger Doppelverbindungen des Thioharnstoffes mit Silbersalzen.

Vom 28. November 1906.

Erlöschten April 1908.

Ausgelegt den 23. September 1907. — Erteilt den 9. Dezember 1907.

Die bisher bekannten Doppelsalze der Silbersalze mit Thioharnstoff (vergl. Beilstein, Handbuch der organischen Chemi, I. Bd., S. 1318) sind bekanntlich in der Weise zusammengesetzt, daß auf 1 Atom Silber 1 bis 3 Moleküle Thioharnstoff entfallen. Die so erhaltenen Produkte sind schwer löslich und leicht zersetzlich. Unter diesen Umständen war es nicht zu erwarten, daß es möglich sein würde, aus Thioharnstoff und Silbersalzen leicht lösliche und beständige, für therapeutische Zwecke geeignete Verbindungen zu erhalten. Dies war um so weniger zu erwarten, als auch nach den von Valenta beschriebenen Versuchen (Monatshefte für Chemie, XV. Bd., 1895, S. 249 ff.) sich der Thioharnstoff als wenig geeignetes Lösungsmittel für Halogensilber erwies.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß man zu wesentlich anderen Produkten gelangt, wenn man die Einwirkung des Thioharnstoffes auf die Silbersalze in der Weise vornimmt, daß mindestens 5 Moleküle auf 1 Atom Silber zur Einwirkung gelangen. Es entstehen so Produkte, die anscheinend im Molekularverhältnis 1 : 5 zusammengesetzt sind und sich von den früher bekannten sehr scharf durch ihre große Beständigkeit und außerordentlich leichte Wasserlöslichkeit unterscheiden.

Die neuen Produkte sind wegen ihrer Reizlosigkeit und erheblichen Tiefenwirkung von großem therapeutischen Wert.

In den erwähnten Versuchen von Valenta werden zwischen den einzelnen schwefelhaltigen Lösungsmitteln für Halogensilber, wie z. B. Natriumthiosulfat und Thioharnstoff, keine Unterschiede gemacht. In einer von Barth in Ostwalds Laboratorium (Zeitschrift für physikalische Chemie, 1892, S. 176 ff.) ausgeführten Studie ist auf S. 218 auch die Natriumthiosulfatsilberverbindung erwähnt und ihre Struktur angegeben, aus der hervorgeht, daß das darin enthaltene Silber nicht in der gewöhnlichen kathodischen (Metallsalzform), sondern in einer anodischen Form, ähnlich wie Eisen im Ferrocyan, vorliegt. Daß wesentliche biologische Unterschiede in der Wirkung dieser beiden Formen bestehen, hat J. Hegener in seiner aus dem Binzischen Laboratorium hervorgegangenen Dissertation „Über pharmakologisch

differente Formen einiger Metalle“, Bonn 1894, gezeigt. Danach wirkt die anodische Form weder desinfizierend noch adstringierend. Die vorliegenden neuen Thioverbindungen wirken dagegen sehr stark desinfizierend. Sie haben am Auge keine direkte Ätzwirkung und lassen sich wegen ihres oben erwähnten Vermögens, in die Tiefe einzudringen, therapeutisch unter den Indikationen der gewöhnlichen Silbersalze verwerten. Dies war in keiner Weise voraussehen, man hätte vielmehr erwarten sollen, daß das Silber auch in den neuen Verbindungen in anodischer Form vorläge und unwirksam wäre.

Beispiel 1.

143 Teile Chlorsilber und 380 Teile Thioharnstoff werden in 1000 Teilen Wasser warm gelöst und die so erhaltene Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der kristallinische Rückstand wird darauf in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die neue Verbindung der Formel



ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in wenig absolutem Alkohol in der Wärme auf.

Statt 5 Moleküle Thioharnstoff kann man auch noch einen größeren Überschuß zur Anwendung bringen, ohne daß sich dadurch an dem Wesen des Verfahrens etwas ändert. Es werden dabei nur Produkte mit entsprechend geringerem Silbergehalt, aber sonst gleichen Eigenschaften erhalten. Es ist jedoch nicht zweckmäßig über 10 Moleküle Thioharnstoff hinauszugehen, da dabei der Silbergehalt unter 10 pCt sinkt.

Beispiel 2.

170 Teile Silbernitrat und 532 Teile Thioharnstoff werden in 1500 Teilen Wasser gelöst und die Lösung vorsichtig eingedampft. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung aus. Sie ist in Wasser leicht löslich.

Das Verfahren verläuft in analoger Weise bei Verwendung anderer Silbersalze.

Patent-Anspruch:
Verfahren zur Darstellung leicht löslicher
und beständiger Doppelverbindungen des Thio-

harnstoffes mit Silbersalzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß auf 1 Atom Silber 5 bis 10 Moleküle
Thioharnstoff zur Anwendung gelangen.

No. 193740. Kl. 12 p. DR. ALBERT BUSCH IN BRAUNSCHWEIG.

**Verfahren zur Herstellung beständiger wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch
gebundenem Silber.**

Vom 13. Dezember 1906.

Hexamethylentetramin verbindet sich mit Silbernitrat zu Hexamethylentetraminsilbernitrat, und zwar ist die Zusammensetzung dieser Doppelverbindung verschieden, je nach den Bedingungen, unter denen die Einwirkung stattgefunden hat. Läßt man eine mäßig konzentrierte Lösung von Hexamethylentetramin in eine überschüssige Lösung von Silbernitrat laufen, so entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$. Vereinigt man die Lösungen aber derart, daß man das Silbernitrat in überschüssige Hexamethylentetraminlösung laufen läßt, so besitzt der entstehende farblose kristallinische Niederschlag die Formel $(C_6H_{12}N_4)_2(AgNO_3)_3$. (Vergl. Grützner, Archiv für Pharmazie, Band 236 [1898], S. 373.)

In dem Hexamethylentetraminsilbernitrat, gleichgültig nach welcher Art der Herstellung es erzeugt wurde, ist das Silber ziemlich locker gebunden. Beim Kochen mit Wasser scheidet es sich größtenteils in Form eines Silberspiegels ab, durch Kochsalz oder freie Salzsäure wird es als Chlorsilber bzw. Hexamethylentetraminchlorsilber, durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium als Schwefelsilber gefällt.

Es wurde nun gefunden, daß das Hexamethylentetraminsilbernitrat mit gewissen Eiweißstoffen neue, wasserlösliche, feste und haltbare Verbindungen eingeht, deren wäßrige Lösung das Silber in so fester Form gebunden enthält, daß es in der Lösung durch die üblichen Reagentien ohne weiteres nicht mehr nachweisbar ist. Digeriert man z. B. eine mäßig konzentrierte Lösung von Albumosen mit dem kristallinischen Niederschlag von Hexamethylentetraminsilbernitrat, so löst sich letzteres in großer Menge in der Albumosenlösung auf, und in dieser Lösung ist das Silber nun durch Kochsalz, Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht mehr fällbar. Die Lösung kann entweder bei gelinder Temperatur im Vakuum unter Lichtabschluß zur Trockne gedampft werden, wobei die neue Silberverbindung als bräunlicher Rückstand hinterbleibt, oder das Hexamethylentetraminsilbernitrateiweiß kann aus der

konzentrierten Lösung durch starken Alkohol in gelblichbraunen Flocken ausgefällt und getrocknet werden. Dampft man dagegen die verdünnte wäßrige Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck zur Trockne oder erhält sie einige Zeit im Sieden, so zersetzt sich das Hexamethylentetraminsilbernitrateiweiß allmählich, vermutlich unter Abscheidung von Silbernitrat, wodurch Fällung der Lösung bzw. Unlöslichwerden des Verdampfrückstandes bewirkt wird.

Mit den nach den Angaben der Patentschriften 82951 und 88121, Kl. 12 erhaltenen Silbereiweißverbindungen haben die neuen Produkte nichts gemein, da erstere durch Doppelumsetzung von Caseinalkali mit Silbersalzen entstehen.

Von den Silberverbindungen der Patentschrift 105866, Kl. 12 sind die neuen Silberverbindungen verschieden dadurch, daß die ersteren das Silber an Eiweiß, die letzteren außerdem noch an Salpersäure und Hexamethylentetramin gebunden enthalten, denn nach Angaben der Patentschrift 105866 werden dort lösliche Silberverbindungen der Eiweißstoffe erhalten, wenn man die wasserunlöslichen Niederschläge, welche durch Einwirkung von Silbernitrat auf Eiweißlösungen einerseits oder aus feuchtem Silberoxyd und Peptonlösung andererseits entstehen, einer Behandlung mit Albumosenlösung unterwirft. Die so erhaltenen Silberverbindungen enthalten also weder Säure, wie die Salpersäure, noch auch Hexamethylentetramin chemisch gebunden, denn beim Ausfällen des Peptonsilbers mittelst Silbernitrat nach Angaben der Patentschrift 105866 wird bekanntlich die Salpersäure mit dem Filtrat entfernt. Die Verfahren sind also grundsätzlich verschieden, indem bei dem einen das Peptonsilber, beim anderen die Doppelverbindung des Hexamethylentetraminsilbernitrats durch Albumosenlösung in einen wasserlöslichen Zustand übergeführt wird.

Die in der Patentschrift 141967, Kl. 12 p beiläufig erwähnten Produkte, welche aus Silbergelatosen und Hexamethylentetramin erhalten werden können, müssen, wenn sie wasserlöslich bleiben sollen, Hexamethylentetramin im großen Überschuß enthalten, da nach den

dasselbst gemachten Angaben durch geringe Mengen Hexamethylentetraminlösung die Lösung der Silbergelatosen gefällt wird; allerdings löst sich der anfangs entstandene Niederschlag im Überschuß von Hexamethylentetramin wieder auf. Auf alle Fälle sind die Produkte ohne die Anwesenheit eines größeren Überschusses von Hexamethylentetramin nicht wasserlöslich.

Die Produkte des vorliegenden Verfahrens dagegen entstehen durch Lösen des in Wasser schwer löslichen Hexamethylentetraminsilbernitrats in überschüssiger Albumosenlösung, wobei das Silberdoppelsalz von Anfang an glatt in Lösung geht.

Die neuen Produkte enthalten daher stets Albumosen im Überschuß und unterscheiden sich hierdurch ihrer Zusammensetzung und ihrem Wesen nach von den aus Silbergelatosen und Hexamethylentetramin erhältlichen Produkten der Patentschrift 141 967.

Beispiel:

3,8 Gewichtsteile Albumosen werden in wenig Wasser gelöst und in die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung 1 Gewichtsteil Hexamethylentetraminsilbernitrat in Kristallen eingetragen. Man digeriert bei dieser Temperatur unter gutem Rühren, bis Lösung eingetreten ist, filtriert gegebenenfalls, um eine reine Lösung zu erzielen, und dampft diese unter Lichtabschluß dann im Vakuum bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne ein. Man kann auch die konzentrierte Lösung mit starkem Alkohol fällen, den entstandenen Niederschlag abfiltrieren und bei gelinder Temperatur trocknen. Ferner kann man auch das Hexa-

methylentetraminsilbernitrat mit Albumosen trocken mischen, mit der etwa dreifachen Menge Alkohol (50 prozentig) übergießen und den Alkohol im Vakuum abdestillieren. Der getrocknete und gemahlene Rückstand stellt ein hellbraunes Pulver dar, welches in Wasser leicht löslich ist und etwa 8 pCt metallisches Silber in organisch gebundener Form enthält. In der nicht zu konzentrierenden Lösung erzeugt rauchende Salzsäure erst einen Niederschlag, der sich im Überschuß der Säure wieder auflöst. Durch verdünnte Salzsäure oder Kochsalzlösung wird aus der Lösung von Hexamethylentetraminsilbernitrateiweiß kein Chlorsilber gefällt. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium tritt Dunkelfärbung der Lösung, aber keine Fällung von Schwefelsilber ein. Mit Natronlauge versetzt und aufgeköcht scheiden sich rotbraune Flocken aus der Lösung aus. Eiweißlösungen werden durch die neue Lösung nicht gefällt.

Von den Albumosen sind, bei genügender Reinheit, primäre oder sekundäre sowie auch Gemische beider verwendbar. Die Produkte sollen in der Medizin Anwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung beständiger wasserlöslicher Silberverbindungen mit organisch gebundenem Silber, darin bestehend, daß man Hexamethylentetraminsilbernitrat in Lösungen von Albumosen auflöst und die Lösung entweder unter Lichtabschluß im Vakuum zur Trockne eindampft oder die Hexamethylentetraminsilbernitrat - Albumosedoppelverbindung aus der eingeeengten Lösung mit Alkohol ausfällt.

Riechstoffe.

Die nachstehend zusammengestellten Patente dieser Gruppe sind kaum geeignet, ein Bild der technischen Entwicklung der Riechstoffchemie der letzten Jahre zu geben, noch weniger der wissenschaftlichen Untersuchungen, die auf diesem Gebiet in sehr erheblicher Anzahl vorliegen. Einen vortrefflichen Überblick über beides bieten die halbjährigen Berichte der Firma Schimmel & Co., auf die hier verwiesen sei. Zum Verständnis des rein chemischen Inhaltes der Patente, die keine irgendwie hervorragenden praktischen Ergebnisse gezeitigt haben oder prinzipiell neue Reaktionen enthalten, seien einige kurze Bemerkungen vorangeschickt.

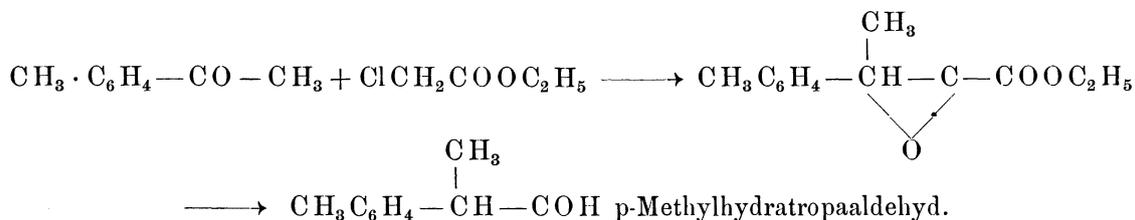
Die Grignardsche Reaktion wurde, namentlich von französischer Seite, wiederholt zur Synthese neuer Alkohole, Äther und Aldehyde der aromatischen wie der aliphatischen Reihe herangezogen. So sind mit ihrer Hilfe eine Reihe von Aldehyden der Formel

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \rangle \text{CH—COH}$$

jetzt ziemlich bequem zugänglich; sie können gewonnen werden durch

Einwirkung von Säuren auf Glykole oder deren Äther $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \rangle \text{C} \cdot \text{OH—CH}_2 \cdot \text{OH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$,

D. R. P. 177614, die man durch Einwirkung von ein und zwei Mol. Organomagnesiumverbindungen auf Alkyloxyketone $\text{R—CO—CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ oder Alkyloxyessigester nach D. R. P. 177615, 180202 darstellen kann. Dieselben Aldehyde entstehen auch durch Erhitzen disubstituierter Glycidsäuren, die man in guter Ausbeute durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Ketone und Chloressigester erhält (D. R. P. 174279, 174239), z. B.:



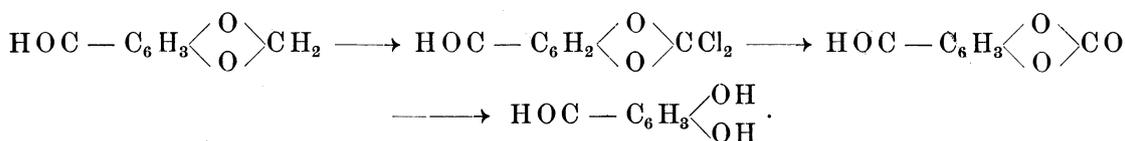
Die Darstellung einer größeren Zahl von Alkoholen (z. B. von Phenyläthylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus Phenylmagnesiumbromid und Glykolmonochlorhydrin) und Glykolen (mittels Glyzerinmonochlorhydrin) wurde von A. Grignard D. R. P. 164883 beschrieben. Nach D. R. P. 164294 gelingt die Darstellung solcher primären Alkohole auch durch energische Reduktion der entsprechenden Karbonsäureester ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOX} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$) mit Natrium und absolutem Alkohol.

Die Darstellung von Säureestern empfindlicher, namentlich tertiärer Alkohole (und Phenole) läßt sich nach D. R. P. 162863 auch in der Weise vornehmen, daß man das betreffende

Säureanhydrid oder -chlorid auf die Chlormagnesiumverbindung des Alkohols oder Phenols zur Einwirkung bringt.

Eine kleine Gruppe von Patenten (siehe Zusammenstellung am Schluß der Einleitung) behandelt die glatt verlaufenden Synthesen verschiedener Cumarinderivate (Cumarinkarbonsäure, Cumarinkarbonsäureamid) aus Salizylaldehyd, für den leider immer noch eine bequeme resp. billige Darstellungsmethode fehlt.

In der Überführung des Piperonals in Protocatechualdehyd sind erhebliche Fortschritte zu verzeichnen (vergl. D. R. P. 162822, 166358, 165727). Besonders einfach und glatt gelingt sie durch Erhitzen von Piperonal mit wäßriger Bisulfidlösung (zur Bildung des abgespaltenen Formaldehyds), so daß jetzt Protocatechualdehyd als Ausgangsmaterial für Vanillin in Frage kommt. Die bisherige Methode führte über Dichlorpiperonal; als Zwischenprodukt läßt sich nach D. R. P. 190788, 193543 der zyklische Kohlensäureester des Piperonals isolieren:



Für das technisch noch immer vorzugsweise benutzte Vanillinverfahren dient nach wie vor Isoeugenol als Ausgangsprodukt, dessen Darstellung aus Eugenol nach D. R. P. 179948 etwas verbessert werden konnte. Über die Oxydation von Isoeugenol zu Vanillin mittelst Ozon vergl. D. R. P. 192565.

Der Synthese des Vanillins aus Guajakol und Blausäure (D. R. P. 189037) dürfte die Schwierigkeit entgegenstehen, die letzten Spuren des Guajakols aus dem Vanillin zu entfernen, die die Reinheit des Parfüms beeinflussen.

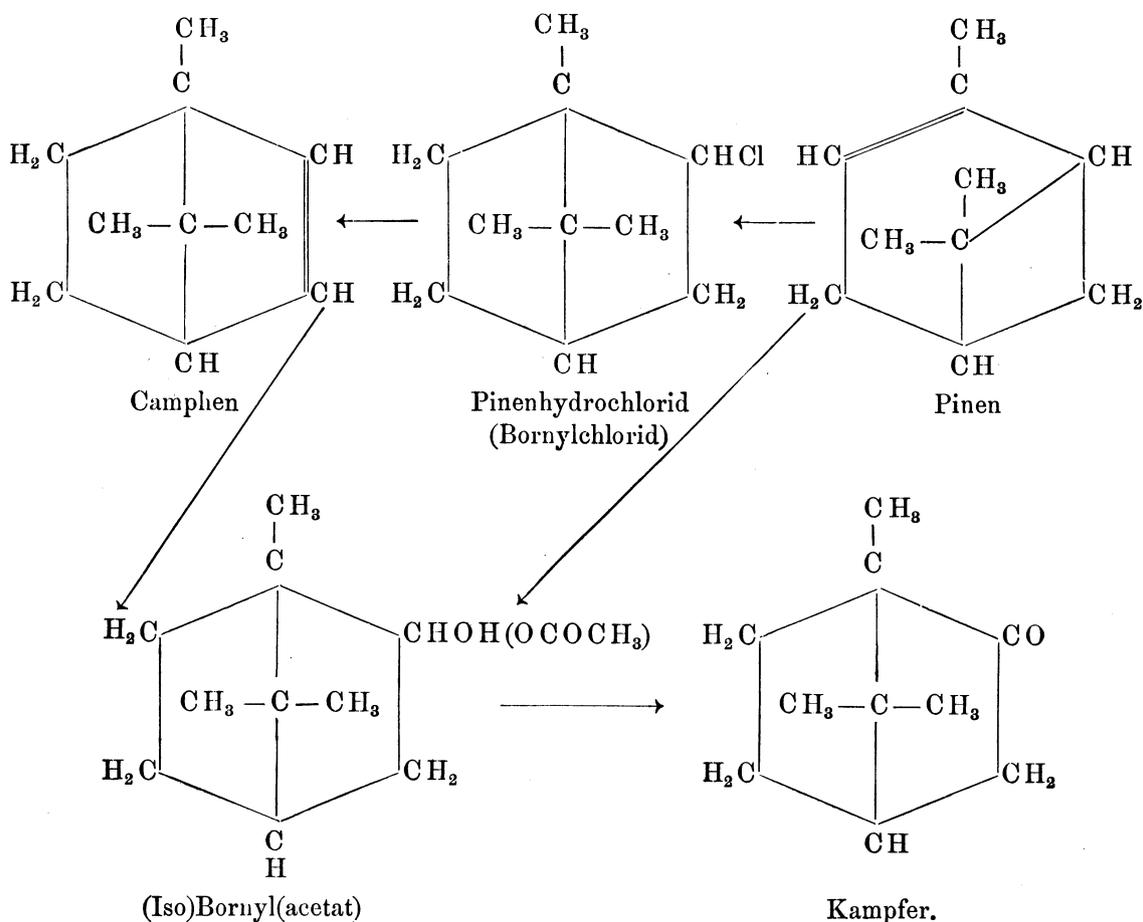
Über Anethol- und Isosafroloxyd aus den Dibromiden des Anethols und Isosafrols vergl. D. R. P. 174496.

Die Gruppe des Jonons und der dazu führenden Derivate des Citrals ist durch eine kleine Anzahl technisch wie chemisch wenig interessanter Patente vertreten, auf die hier nur hingewiesen sei. D. R. P. 164505, 175587 enthalten die Fortsetzung der schönen Arbeiten von G. Merling über die Totalsynthesen isomerer Jonone (resp. Irone), die im Bd. VII, S. 600 besprochen wurden.

Über die Darstellung eines Terpenalkohols (Nerol) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ vergl. D. R. P. 165894, 165895, 165896.

Fast die Hälfte der vorliegenden Patente dieser Gruppe enthält Methoden zur Darstellung von Kampfer, dessen Synthese aus Pinen in den letzten Jahren in zunehmendem Maße das Interesse zahlreicher in- und ausländischer Fabriken erregte. Da die Frage vom wissenschaftlichen Standpunkt längst gelöst ist und prinzipiell neue Reaktionen nicht vorliegen, handelt es sich bei den einzelnen Verfahren ausschließlich um Verbesserung der Ausbeute an Kampfer oder dessen Zwischenprodukten, von denen namentlich Bornylacetat auch als solches in der Celluloidindustrie Verwendung gefunden hat.

Das Ausgangsmateriel aller Synthesen bildet nach wie vor Terpentingöl resp. ein daraus isoliertes, möglichst reines Pinen, dessen Überführung in Kampfer sich in folgender Weise struktur-chemisch formulieren läßt:



Die Bildung von Kampfer erfolgt demnach in vier getrennten Phasen, die unter Umständen experimentell in drei resp. zwei zusammengezogen werden können, jedoch anscheinend nur auf Kosten der Ausbeute.

1. Die Darstellung von Pinenhydrochlorid aus reinem, ganz trockenem (eventuell über etwas Natrium destilliertem) Pinen, das etwa 70 pCt des Terpentingöles ausmacht, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bietet keine Schwierigkeiten. Chlorhaltige Nebenprodukte (aus unreinem Pinen) können nach D. R. P. 175662, 182044 auf Grund ihrer leichteren Zersetzlichkeit durch Soda und größerer Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden.

Die Verbindung kann nach Untersuchungen von A. Hesse (Ber. **39**, 1127) als stereoisomer mit Camphenhydrochlorid aufgefaßt werden. Da sie mittelst der Grignardschen Reaktion glatt in Borneol übergeführt werden kann (Hesse, D. R. P. 182943, 193177, 189476), ist sie als Borneylchlorid zu betrachten.

2. Die Umwandlung des Pinenhydrochlorids in Camphen erfolgt durch Einwirkung von Alkalien, alkalisch wirkenden anorganischen und organischen Salzen oder organischen Verbindungen, wobei das viergliedrige Ringsystem des Pinens in das fünfgliedrige des Camphens übergeht. Für diese im Prinzip längst bekannte Reaktion sind zahlreiche neue Variationen vorgeschlagen, deren eventuelle Vorzüge sich nicht ohne weiteres übersehen lassen. Hervorzuheben wären hier von chlorwasserstoffabspaltenden Verbindungen außer den bereits bekannten (vergl. B. VII, S. 764—766) (wäßrige) Phenolalkalien D. R. P. 189867, Sulfamidsalze Pat.anm. C. 15413, Bleiacetat und Eisessig Pat.anm. B. 37322, leicht schmelz-

bare Metallseifen (Bleioleat) D. R. P. 185042, tertiäre Basen (Chinolin, Pyridin). Das auf diesem Wege erhältliche

3. Camphen addiert organische Säuren der aliphatischen und aromatischen Reihe verhältnismäßig leicht, namentlich bei Gegenwart gewisser Katalysatoren, wie Schwefelsäure oder Chlorzink unter Bildung der entsprechenden Säureester des Isoborneols. Diese Reaktion, die bereits 1892 von J. Bertram (D. R. P. 67255 B. III, S. 892) für die Darstellung von Isoborneolacetat aus Camphen und Eisessigschwefelsäure vorgeschlagen wurde, gestattet gleichfalls zahlreiche Modifikationen und Variationen. Sie läßt sich namentlich auch mit der Abspaltung von Salzsäure aus Pinenchlorhydrat vereinigen, sodaß man letzteres in einer Operation in Isobornylester überführen kann, so beispielsweise durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkacetat, wobei das entstehende Chlorzink katalytisch wirkt. Eine praktisch befriedigende Lösung dieser Aufgabe ist besonders verlockend und wird, wie aus der Zusammenstellung am Schluß der Einleitung ersichtlich, in einer größeren Zahl von Patenten angestrebt.

Auf einer intermediären Bildung von Camphen aus Pinen beruht wohl auch das ebenfalls schon vor längerer Zeit beobachtete Auftreten von Isobornylestern beim Erhitzen von Pinen mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Säuren (Oxalsäure vergl. D. R. P. 134553 B. VI, S. 1229), Salizylsäure, Chlorbenzoesäure u. a. Diese Verfahren würden den großen technischen Vorteil bieten, drei Operationen in eine zusammenziehen zu können, jedoch sind die bisher damit erzielten Ausbeuten durchaus ungenügend.

4. Für die bekannte Überführung von Isoborneol und dessen Säureestern resp. Borneol in Kampfer sind eine große Zahl von Oxydationsmitteln zulässig. Sie kann, abgesehen von den schon früher vorgeschlagenen (Kaliumpermanganat, Chromsäure) auch vorgenommen werden mit Ozon D. R. P. 161306, Sauerstoff bei höherer Temperatur und Gegenwart von Kontaktsubstanzen D. R. P. 161523, 166722, Chlor D. R. P. 177290, 177291, 179738, Stickoxyde D. R. P. 182300, mit Permanganat in Acetonlösung Pat.anm. B. 38311, Hypochlorit Pat.anm. G. 22079, 22459, R. 21957. Der so erhältliche Kampfer kann gereinigt werden durch Lösen in 65 prozentiger Schwefelsäure, welche event. Nebenprodukte nicht aufnimmt, D. R. P. 164507.

Eine Beurteilung des technischen Werts der einzelnen Verfahren ist zur Zeit kaum möglich, die Prognose für einen dauernden Ersatz des natürlichen Kampfers durch den aus Pinen herstellbaren, wird jedoch eher ungünstig ausfallen, wenn es auch einzelnen Fabriken, in erster Linie der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, gelungen ist, in letzter Zeit erfolgreich zu konkurrieren. Die Preise für Terpentinöl zeigen eine andauernde Tendenz zum Steigen, die japanischen Kampferpreise sind namentlich im letzten Jahr außerordentlich gefallen und können offenbar noch weiter ermäßigt werden. Letzteres würde jedenfalls noch in höherem Maße der Fall sein, wenn es gelänge, den Kampfer auf seinem weitaus wichtigsten Absatzgebiet, der Celluloidindustrie, durch irgend ein künstliches Surrogat zu ersetzen. Die lebhaften Bemühungen der chemischen Industrie haben in dieser Richtung bisher allerdings noch keinen nennenswerten Erfolg aufzuweisen.

Riechstoffe.

- | | | | |
|---------|---|--|--|
| 177615. | } | A. Béhal und M. Sommelet. Darstellung von Alkyglykolen mittelst der Grignardschen Reaktion und Überführung derselben in Aldehyde | $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH - COH.$ |
| 180202. | | | |
| 177614. | | | |
| 174279. | } | G. Darzens. Darstellung von Glycidsäuren und Überführung derselben in Aldehyde | $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH - COH.$ |
| 174239. | | | |

164294. L. Bouveault und G. Blank. Darstellung primärer Alkohole durch Reduktion von Säureestern mit Natrium.
- 162863.* Dr. J. Houben. Darstellung von Phenoläthern mittelst Magnesiumhalogenalkylen.
164883. V. Grignard. Darstellung von Alkoholen aus Alkyl(Aryl)magnesiumverbindungen und Halogenalkoholen.
-
164296. }
 161171. } Dr. E. Knoevenagel. Kondensation von Aldehyden und Ketonen
 162281. } mit negativ substituierten Methyl(Methylen)verbindungen.
172724. E. Merck. Darstellung von Cumarinkarbonsäureamid aus Salizylaldehyd und Malonamiden.
189252. Haarmann & Reimer. Darstellung von Cumarinkarbonsäure.
174496. Dr. P. Hoering. Darstellung von Anethol- und Isosafroloxyd(glycid).
179948. Fr. Fritzsche & Co. Umlagerung von Eugenol zu Isoeugenol.
162822. }
 166358. } Dieselben. Darstellung von Protocatechualdehyd aus Piperonal
 165727. } (Heliotropin).
190788. } Schimmel & Co. Darstellung von Protocatechualdehyd aus Piperonal.
 193543. } Dr. H. Pauly. Darstellung des Kohlensäureesters des Protocatechualdehyds.
189037. Dr. A. Roesler. Darstellung von Vanillin aus Guajakol.
192565. E. C. Spurge. Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol, Ozon und Bisulfit.
-
183855. Haarmann & Reimer. Überführung von Pseudojonon in Jonon usw. mittelst Dimethylsulfat.
164366. }
 165726. }
 Pat.anm. K. 30328. } Knoll & Co. Darstellung von Jonon aus Pseudojonon und Über-
 20269.* } führung des letzteren in Pseudojononhydrat.
 27217. }
 27509. }
- D. R. P. 172653. }
 Pat.anm. C. 14379. } P. Coulin. Darstellung von Pseudojononhydrat aus Pseudojonon.
 14464. }
 15061. }
160834. } A. Verley. Darstellung tertiärer Alkohole aus Cyklocitryliden-
 Pat.anm. V. 5089. } essigester usw. mittelst der Grignardschen Reaktion und von
 Jonon.
- 178298.* A. Maschmeyer. Darstellung von Citrylidenmethoxyacrylester.
166898. }
 166899. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
 Pat.anm. F. 19746.* } von Cyklocitrylidenessigsäure und von tertiären Alkoholen aus
 20156.* } Citral mittelst der Grignardschen Reaktion.
164505. } Dr. G. Merling. Darstellung von Cyklogeraniumsäure und Pseudo-
 175587. } cyklocitral aus Isophoronkarbonsäureester.
-
165894. }
 165895. } Heine & Co. Darstellung von Nerol aus Linalool.
 165896. }

- Pat.anm. Z. 4790. Dr. O. Zeitschel. Darstellung von primärer Terpenalkohole.
184230. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Darstellung von Butylxylol(toluol).

Darstellung von Pinenhydrochlorid, Camphen (Iso-)Borneolester und Kampfer.

- D. R. P. 175622. } Chemische Fabrik Uerdingen Lienau & Co. und Dr. W.
182044. } Naschold. Darstellung von Pinenhydrochlorid.
189867. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Camphen.
Pat.anm. C. 12749.* } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Dar-
D. R. P. 197346. } stellung von Camphen.
197163. } Dr. Ch. Weizmann. Darstellung von Camphen.
185042. } Basler chemische Fabrik. Darstellung von Camphen.
Pat.anm. B. 37322. } A. Behal, E. Magnier & Th. Fissier. Darstellung von Camphen
und Borneolester.

D. R. P. 175097. }
178934. }
184635. }
185933. } Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Bornyl-
187684. } und Isobornylestern fetter und aromatischer (Oxy)karbonsäuren
189261. } aus Pinen, Pinenchlorhydrat resp. Camphen.
194767. }
196017. }
Pat.anm. C. 14375. }
N. 27218. } Dr. Ch. Weizmann. Darstellung von Fettsäureisobornylestern.
D. R. P. 193301. } J. Basler & Co. Darstellung von Oxalsäureisobornylester.
Pat.anm. Z. 5020. } Dr. O. Zeitschel. Darstellung von Bornylacetat.
F. 21882. } Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung
von Isobornylacetat.
Sch. 26578. } Dr. Schmitz & Co. Darstellung von Borneol aus Isoborneol.
S. 22741. } Dr. A. Schukoff. Darstellung von Isoborneolestern.
D. R. P. 182943. } Dr. A. Hesse. Darstellung von Magnesiumverbindungen des Pinen-
193177. } chlorhydrats (und aromatischer Halogenderivate) und Über-
189476. } führung derselben in Borneol.
161306. } Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Dar-
161523. } stellung von Kampfer durch Oxydation von Borneol resp. Iso-
166722. } borneol.
177290. }
177291. } C. F. Boehringer & Söhne. Darstellung von Kampfer durch
179738. } Oxydation von Borneol resp. Isoborneol.
182300. }
B. 38311. } Dr. A. Behal, P. Magnier und Ch. Tissier. Darstellung von
Kampfer aus Borneol und Isoborneol.
G. 22079. } Gesellschaft für chemische Industrie. Darstellung von
22459. } Kampfer aus Isoborneol.
D. R. P. 197161. } Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Kampfer
aus Isoborneol.
Pat.anm. R. 21957. } Dr. A. Weil. Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Iso-
borneol.
D. R. P. 164507. } Dr. A. Hesse. Reinigung von synthetischem Kampfer mit Schwefel-
säure.

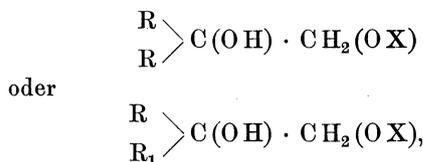
No. 177615. (B. 40342.) KL. 12 o. AUGUSTE BÉHAL UND MARCEL SOMMELET
IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen.

Vom 30. März 1904.

Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Die Alkoxyglykole vom gemeinsamen Typus

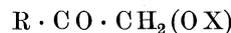


welche als ausgezeichnete Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Aldehyden nach dem Verfahren des Patents 177614 dienen können, waren bisher nur in wenigen Exemplaren bekannt und besonders in den höheren Gliedern der Reihe außerordentlich schwer zugänglich.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches die Darstellung dieser Alkoxyglykole mit Leichtigkeit gestattet und damit diese Verbindungen der Technik zugänglich macht.

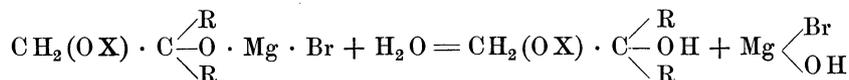
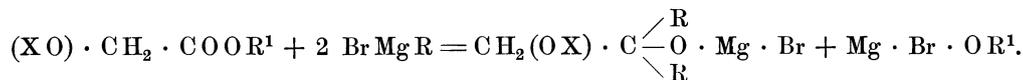
Dieses Verfahren beruht auf der Umsetzung von Alkoxyessigsäureestern $\text{C H}_2(\text{O X})$ oder C O O R

von Alkoxyketonen der Formel

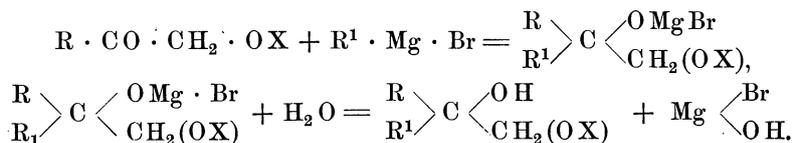


mit Organomagnesiumverbindungen.

Der Verlauf der Reaktionen läßt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:



beziehungsweise



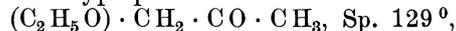
Diese Darstellungsweise der Alkoxyglykole wurde durch den Nachweis ermöglicht, daß die Alkoxygruppe der Alkoxyketone und Alkoxyessigester nicht wie andere Alkoxygruppen mit Organomagnesiumverbindungen reagiert, sondern bei vorsichtigem Arbeiten intakt erhalten werden kann. Zu dem Zweck ist ein Überschuß an Organomagnesiumverbindungen zu vermeiden.

Von Alkoxyketonen ist bisher nur der Acetoäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{O C}_2\text{H}_5$ bekannt. Die höheren Homologen desselben lassen sich indessen leicht nach dem Verfahren von Blaise (Comptes rendus 132, S. 38) oder Beis (C. R. 137, S. 573) darstellen.

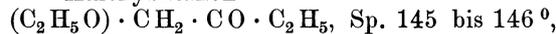
Man läßt z. B. zu einer Lösung einer Organomagnesiumverbindung $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} \cdot (\text{Cl}, \text{I})$ in trockenem Äther tropfenweise eine ätherische Lösung von 1 Mol. Äthoxyacetonitril $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CN}$ zufießen. Nachdem die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen war, wird sie durch Eiswasser und etwas Säure

zersetzt, die ätherische Flüssigkeit abgetrennt und der Ätherrückstand im Vakuum fraktioniert. Von den so darstellbaren Äthoxyketonen mögen die folgenden erwähnt sein.

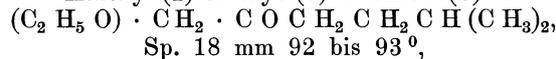
Äthoxypropanon



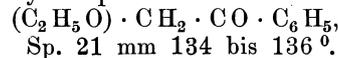
Äthoxybutanon



Äthoxy (1) methyl (5) hexanon (3)



Äthoxyacetophenon



Beispiele:

Zu einer absolut ätherischen Lösung von zwei Molekulan der Organomagnesiumverbindungen läßt man unter Kühlung und Rühren eine ätherische Lösung von zwei Molekulan der Äthoxyketone oder von einem Molekul

des Alkoxyessigesters (bezw. Phenoxyessigesters) zuffießen. Die Reaktion wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt, worauf die Reaktionsmasse durch Zusatz von Eiswasser und etwas Säure zersetzt wird. Die ätherische Lösung wird abgetrennt, der Äther abgesiedet und der Rückstand durch Wasserdampfdestillation oder durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die so zu erhaltenden Alkoxyglykole sind mit Ausnahme des Äthyläthers und Propyläthers des gewöhnlichen

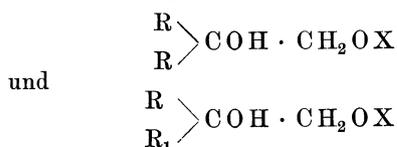
Glykols $C_2H_6O_2$ bisher unbekannt. Ihre Siedepunkte sind in untenstehender Tabelle gegeben. Mehrere der genannten Verbindungen zeigen einen angenehmen Geruch und sind deshalb außer zur Darstellung von Aldehyden auch selbst als Riechstoffe verwendbar.

Beim Erhitzen mit Säuren wird aus den Alkoxyglykolen Alkohol bezw. Phenol abgespalten unter Bildung der entsprechenden Aldehyde, wie dies im Patent 177614 näher ausgeführt ist.

Alkoxyglykole.

- Äthoxy-1-Methyl-2-Oktanol-2- $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxypropanon und $C_6H_{13}MgCl$), Sp. 12 mm 130 bis 135°.
- Äthoxy-1-Methyl-2-Nonanol-2- $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxypropanon und $C_7H_{15}Mg \cdot Br$), Sp. 15 mm 145 bis 150°.
- Äthoxy-1-Äthyl-2-Pentanol-2- $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxybutanon und $C_3H_7Mg \cdot Br$), Sp. 170 bis 184°.
- Äthoxy-1-Propyl-2-Methyl-5-Hexanol-2- $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxy-
pentanon und $C_5H_{11}Mg \cdot Br$), Sp. 12 mm 109 bis 113°.
- Äthoxy-1-Methyl-2-propanol-2- $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $CH_3Mg \cdot I$), Sp. 129°.
- Äthoxy-1-Äthyl-2-Butanol-2- $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_2H_5Mg \cdot Br$), Sp. 168°.
- Äthoxy-1-Propyl-2-Pentanol-2- $\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_3H_7Mg \cdot Br$), Sp. 201°.
- Äthoxy-1-Methyl-4-Butyl-2-Pentanol-2- $\begin{matrix} C_4H_9 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_4H_9Mg \cdot Br$), Sp. 25 mm 115 bis 118°, spez. Gew. 0,8796, 10°.
- Äthoxy-1-Methyl-5-Amyl-2-Hexanol $\begin{matrix} C_5H_{11} \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_5H_{11}Mg \cdot Br$), Sp. 25 mm 143 bis 144°.
- Äthoxy-1-Allyl-2-Penten-4-ol-2- $\begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_3H_5Mg \cdot Br$), Sp. 25 mm 101 bis 102°.
- Äthoxy-1-Diphenyl-2-2-Äthanol-2- $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_2H_5 \end{matrix}$ (aus Äthoxyessigester und $C_6H_5Mg \cdot Br$), Sp. 19 mm 209 bis 210°.
- Phenoxy-1-Äthyl-2-Butanol-2- $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot O C_6H_5 \end{matrix}$ (aus Phenoxyessigester und $C_2H_5Mg \cdot Br$).

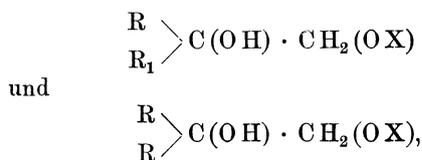
Diese genannten Alkoxyglykole bilden nur eine kleine Auswahl unter den dargestellten Produkten. Es hat sich ergeben, daß das Verfahren in keinem Falle versagte, sondern daß alle Alkoxyglykole der allgemeinen Formeln



ohne Ausnahme zu gewinnen sind.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen der Formeln



darin bestehend, daß Alkoxyketone

$R \cdot CO \cdot CH_2(OX)$
 oder Alkoxyessigester
 $(RO)CO \cdot CH_2(OX)$
 mit einem bzw. zwei Molekulan von Organomagnesiumverbindungen umgesetzt werden.

Zu diesem und den beiden folgenden Patenten vergl. die ausführlichen Mitteilungen von A. Béhal und M. Sommelet Compt. rend. 133, 89, Bull. soc. chim. 31, 300 (Centr.-Bl. 1904 I 504, 1133) sowie Fr. P. 347399 vom 6. Januar 1904 und Zusatz vom 9. April 1904.

No. 180202. (B. 37053.) KL. 12 o. AUGUSTE BÉHAL UND MARCEL SOMMELET
 IN PARIS.

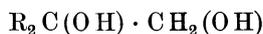
Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen.

Zusatz zum Patente 177615 vom 30. März 1904.

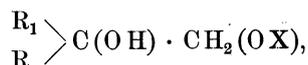
Vom 29. April 1904.

Ausgelegt den 13. September 1906. — Erteilt den 10. Dezember 1906.

Die Alkoxyglykole haben durch das Verfahren des Patents 177 614, Klasse 12, eine technische Verwertbarkeit erlangt, welche bis dahin unbekannt war. Das Patent 177 615, Klasse 12, betrifft ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Alkoxyglykolen



und



bestehend in der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkoxyessigester und Alkoxyketone.

In der weiteren Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde nun gefunden daß die Halogenmethylalkyläther zu Kondensationen im Sinne der Grignardschen Synthesen zu benutzen sind und daß man mit Hilfe dieser Erkenntnis das Verfahren des Patents 177 615 derart abändern kann, daß man unter Austausch der reagierenden Atomgruppen COR bzw. CN und Hlg

$R_1 \cdot CO \cdot R$ und $Hlg \cdot CH_2(OX)$
 an Stelle von

$R_1 \cdot Hlg$ und $R \cdot CO \cdot CH_2(OX)$
 bzw.

$R \cdot CN$ und $Hlg \cdot CH_2(OX)$
 an Stelle von

$R \cdot Hlg$ und $CN \cdot CH_2(OX)$
 kondensiert.

Gegenüber dem Verfahren des Hauptpatents bietet diese Umänderung häufig den Vorteil, billigere und leichter zugängliche Ausgangsmaterialien benutzen zu können. Ebenso wie man in dem Verfahren des Hauptpatents von dem Alkoxyacetonitril ausgehend entweder das Alkoxyketon $R_1 \cdot CO \cdot CH_2 O X$ dar-

stellen und mit $R \cdot Hlg$ kondensieren kann oder umgekehrt $R \cdot CO \cdot CH_2(OX)$ mit $R_1 Hlg$, so kann man auch hier die Reihenfolge der Reaktionen nach Bedarf abändern und anstatt das Keton $R_1 \cdot CO R$ aus dem Nitril $R_1 \cdot CN$ und $R \cdot Hlg$ darzustellen, dieses Nitril $R_1 \cdot CN$ zunächst mit $Hlg \cdot CH_2(OX)$ kondensieren und das so erhaltene Keton $R_1 \cdot CO \cdot CH_2(OX)$ erst in zweiter Linie mit $R \cdot Hlg$ kombinieren. Hierbei kann man das Nitril $R_1 \cdot CN$ auch durch das Amid $R_1 \cdot CO \cdot NH_2$ ersetzen, ebenso wie man auch an Stelle des Alkoxyacetonitrils das Glykoläthyläthersäureamid $CH_2(O C_2 H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ verwenden kann. Zur Bewerkstelligung der Kondensation kann man sich an Stelle des Magnesiums auch des Zinks oder eines Metallpaares, z. B. des Zinkkupferpaares bedienen.

Beispiel 1.

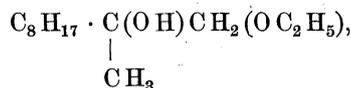
Gleiche Moleküle Keton und Chlormethyläthyläther $Cl \cdot CH_2(O C_2 H_5)$ werden in trockenem Äther gelöst und diese Mischung mit angeätztem trockenem Zink versetzt. Man kann die Reaktion, wenn nötig, durch Zusatz eines Metallpaares anregen, muß aber dann einen zu energischen Verlauf durch Kühlung verhindern. Zur Beendigung der Reaktion wird dagegen wieder einige Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser und etwas Säure zersetzt und das beim Absieden des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das Kondensationsprodukt siedet etwa 10 bis 20° höher als das Ausgangsmaterial. Man kann das unveränderte Keton auch zunächst durch ein bekanntes Ketonreagens, z. B. Hydrazinbenzolsulfosäure, abtrennen und dann das übrigbleibende Öl fraktionieren.

Der Chlormethyläthyläther ist sowohl durch Chlormethyläther, sowie die entsprechenden

Brom- oder Jodderivate, welche auf analogem Wege wie die Chlorderivate zu gewinnen sind, zu ersetzen.

Beispiel 2.

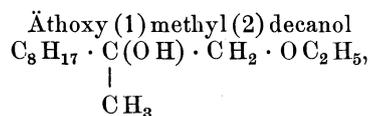
In einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäße gibt man zu einem Überschuß von Magnesium eine trockne ätherische Lösung von Pelargoniumsäurenitril oder -amid und fügt nach und nach ein Molekul Chlormethyläthyläther hinzu. Nach dem ersten Zusatze regt man die Reaktion durch Zufügen von Bromäthyl oder eines Zinkkupferpaares an, kühlt dann aber wieder, um einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion zu erreichen. Das durch Zersetzen mit Eiswasser und etwas Säure abgeschiedene Reaktionsprodukt wird im Vakuum fraktioniert und die unter 15 mm Druck bei 135 bis 145° siedende Fraktion in ätherischer Lösung in bekannter Weise mit einer Alkylmagnesiumhalogenverbindung, beispielsweise mit $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Mg} \cdot \text{J}$ (aus 150 g $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ auf 200 g des Kondensationsproduktes) zur Umsetzung gebracht. Durch Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser und Säure erhält man so das Alkoxyglykol



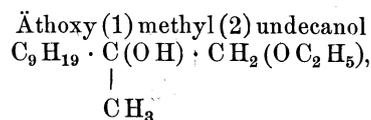
Sp. 20 mm 140 bis 150°.

In diesem Beispiel kann das Pelargoniumsäurenitril durch jedes beliebige Nitril oder Amid ersetzt und das erhaltene Kondensationsprodukt $\text{R}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OX})$ mit den verschiedensten Organomagnesiumverbindungen $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Hlg}$ kombiniert werden.

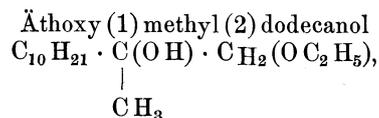
Als Beispiele für die zu erhaltenden Produkte mögen die folgenden dienen:



Sp. 20 mm 142 bis 144°, Spez. Gew. 0,8833/0° aus Methyloctylketon und Chlormethyläthyläther oder aus Oktylbromid und Äthoxyacetone (Äthoxyacetoneitril + Methyljodid) oder aus Pelargoniumsäurenitril, Chlormethyläthyläther und Methyljodid.



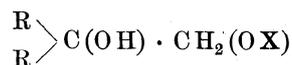
Sp. 17 mm 153 bis 155°, Spez. Gew. 0,880/0° aus Methylnonylketon und Chlormethyläthyläther.



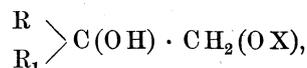
Sp. 15 mm 160 bis 162°, Spez. Gew. 0,878/0° aus Methyldecylketon und Chlormethyläthyläther.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 177 615 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Alkoxyglykolen der Formeln:



und



dadurch gekennzeichnet, daß man nicht Alkoxyketone mit Organomagnesiumverbindungen, sondern Halogenmethylalkyläther in Gegenwart von Metallen oder die entsprechenden Organometallverbindungen mit Ketonen, Nitrilen oder Säureamiden kondensiert und bei Verwendung von Nitrilen oder Säureamiden die entstehenden Produkte noch mit Organomagnesiumverbindungen der Formel $\text{Hal} \cdot \text{Mg} \cdot \text{R}$ umsetzt.

No. 177614. (B. 36787.) Kl. 12o. AUGUSTE BÉHAL UND MARCEL SOMMELET
IN PARIS.

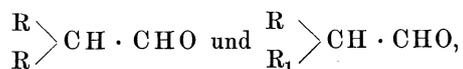
Verfahren zur Darstellung von fetten, aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden.

Vom 30. März 1904.

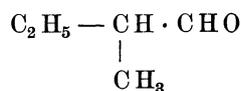
Ausgelegt den 28. Juni 1906. — Erteilt den 1. Oktober 1906.

Die Erfindung betrifft ein neues, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von sowohl der Fettreihe angehörenden wie auch

von aromatischen und hydroaromatischen Aldehyden vom Typus

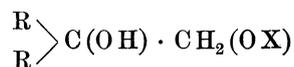


von denen bisher nur wenige Vertreter, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$ (Bericht d. D. chem. Ges. 10 [1887] 1902),

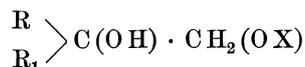


(Ber. d. D. chem. Ges. 10 [1887] 706), und einige andere bekannt sind und welche technisch meist nicht leicht zugänglich sind.

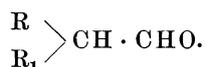
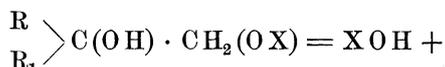
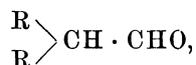
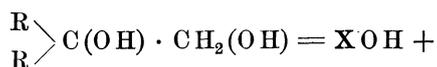
Dieses neue Verfahren beruht auf der Abspaltung von Alkoholen oder Phenolen aus den Alkoxyglykolen vom Typus



und



durch Erhitzen mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, Oxalsäure usw.



Diese Abspaltung von Alkohol aus Alkoxyglykolen ist neu. Zwar hat Tiffeneau (Comptes rend. de l'académie des Sciences 137, Seite 1260 ff) nachgewiesen, daß man die Glykole der aromatischen Reihe vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5\text{R} \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ durch Einwirkung von Säuren in Aldehyde überführen kann. Die entsprechenden Glykole waren aber bisher nur in den allerseltensten Fällen und auch dann nur auf umständliche Weise zu gewinnen, während die Darstellung von Alkoxyglykolen nach dem Verfahren des Patents 177 615, Kl. 12, durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Alkoxyessigsäureester oder Alkoxyketone äußerst leicht in technisch ausführbarer Weise erfolgt.

Die Natur des Radikals ist ohne Belang, da die Oxyaryle in derselben Weise wie die Oxyalkyle abgespalten werden.

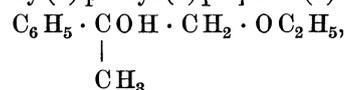
Beispiele:

100 Teile eines Alkoxyethylpropanols, z. B. Methoxyethylpropanol oder Äthoxyethylpropanol, werden mit 200 Teilen 20 prozentiger Schwefelsäure erhitzt, indem man gleichzeitig den gebildeten Aldehyd durch einen Dampfstrom übertreibt, bis das Destillat kein Öl mehr enthält.

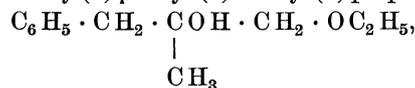
Oder: 100 Teile Äthoxyethylnonanol werden mit 100 Teilen entwässerter Oxalsäure 3 oder 4 Stunden lang im Ölbad auf 110 bis 115° erhitzt und der abgespaltene Aldehyd alsdann im Dampfstrom übergetrieben, durch fraktionierte Destillation oder auf sonst übliche Weise gereinigt.

Unter Benutzung dieser Arbeitsweise sind auch Aldehyde aus den nachstehenden aromatischen oder hydroaromatischen Alkoxyglykolen als Ausgangsmaterialien darstellbar:

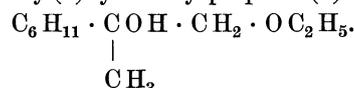
Äthoxy (1) phenyl (2) propanol (2)



Äthoxy (1) phenyl (3) methyl (2) propanol (2)



Äthoxy (1) cyclohexylpropanol (2)



Die Aldehyde sind meist direkt als Riechstoffe zu verwenden, sowie als Ausgangsmaterialien zur Herstellung anderer gewerblich verwertbarer Produkte, wie Alkohole, Säuren usw.

Aldehyde.

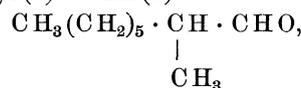
Diäthylacetaldehyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$, Sp. 117 bis 118°, Oxim Sp. 44 mm 95°.

Dipropylacetaldehyd $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$, Sp. 159 bis 161°, Oxim Sp. 47 mm 126°.

Diisobutylacetaldehyd $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$, Sp. 182 bis 184°, 22 mm 112 bis 113°.

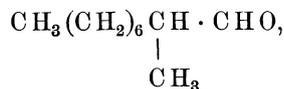
Diisoamylacetaldehyd $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CHO}$, Sp. 11 mm 103 bis 105°, Oxim Sp. 20 mm 150 bis 152°.

Methyl (2) octanal (1)



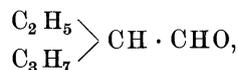
Sp. 28 mm 91 bis 93°, D 0° = 0,8411, Refr. $n_D = 1,42355/14^\circ$.

Methyl(2)nonanal(1)



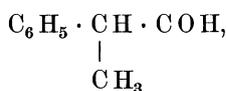
Sp. 20 mm 98 bis 100°, d 0° = 0,844, Refr. n_d = 1,42705/14°.

Äthylpropylacetaldehyd



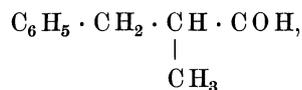
Sp. 141 bis 143°.

Phenylmethylacetaldehyd (Hydratropaldehyd)



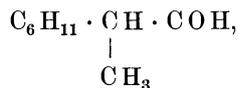
Sp. 10 mm 90 bis 93°.

Benzylmethylacetaldehyd



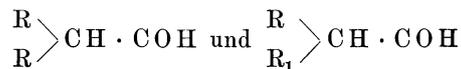
Sp. 227 bis 228°.

Cyclohexylmethylacetaldehyd



Sp. 20 mm 75 bis 78°.

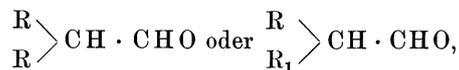
Diese genannten Aldehyde bilden nur eine kleine Auswahl unter den dargestellten Produkten. Es hat sich ergeben, daß das Verfahren in keinem Falle versagte, sondern daß alle Aldehyde der allgemeinen Formeln:



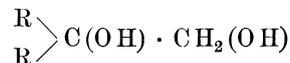
ohne Ausnahme zu gewinnen sind.

Patent-Anspruch:

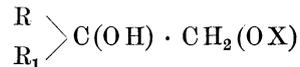
Verfahren zur Darstellung von fetten, aromatischen oder hydroaromatischen Aldehyden der Formel:



dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxyglykole vom Typus



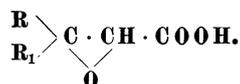
oder



der Einwirkung von Säuren unterworfen werden.

No. 174279. (D. 15755.) KL. 12 o. GEORGE DARZENS IN PARIS.

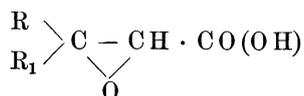
Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel:



Vom 24. September 1904.

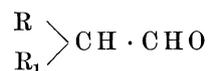
Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Die disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel



sind bisher nicht bekannt, da es an einer geeigneten Darstellungsweise fehlte. Diese Säuren haben einen hohen technischen Wert,

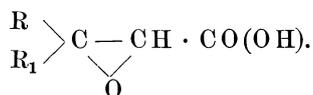
da sie als Ausgangsmaterialien für die technisch sehr wichtigen Aldehyde der Formel



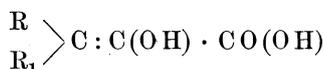
dienen können (Patent 174 239).

Es wurde nun ein neues Verfahren zur Darstellung dieser disubstituierten Glycidsäuren gefunden, welches auf der Kondens-

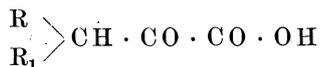
sation von Karbonylverbindungen $R \cdot CO \cdot R_1$ mit Halogenessigestern beruht. Als Ausgangsmaterial können nicht nur die aliphatischen und aromatischen Ketone, sondern alle Verbindungen mit Ketoncharakter dienen, also auch die hydroaromatischen wie die zyklischen Ketone, welche die Carbonylgruppe zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Ringe besitzen, z. B. Isophoron, Carvon, Keto-hexahydrobenzol usw. Die Kondensation erfolgt am besten mit Natriumalkoholaten, doch können auch andere analog wirkende alkalische Agentien, wie auch metallisches Natrium usw., verwendet werden. In allen Fällen gelangt man zu den Estern der disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel



Diese Säuren reagieren weder mit Ketonreagentien, wie Semikarbazid usw., noch addieren sie Brom. Sie können daher nicht die tautomeren Formeln



oder



besitzen.

Erlenmeier hat bereits aus Benzaldehyd und Chloressigester eine äußerst unbeständige Phenylglycidsäure dargestellt (Beilstein, Handbuch d. org. Chem. III. Aufl., Bd. II, S. 1639). Dies Verfahren gibt indessen technisch nur sehr unbefriedigende Ausbeuten und ist bisher nicht auf andere Aldehyde, geschweige denn auf die viel weniger reaktionsfähigen Ketone angewendet worden.

Beispiele:

I. Eine Mischung von 850 Teilen Methylonylketon und 620 Teilen Chloressigester werden mit einer Lösung von 120 Teilen Natrium in 2000 Teilen absolutem Alkohol versetzt, wobei eine übermäßige Erhitzung durch Kühlung zu verhindern ist. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Mischung in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl abgetrennt und im Vakuum rektifiziert. Die unter 16 mm Druck bei 165 bis 170° siedende

Fraktion bildet den Äthylester der Methylonylglycidsäure, welcher auf bekannte Weise zur Säure verseift werden kann. Letztere braucht nicht besonders gereinigt zu werden, sondern dient im rohen Zustande zur Darstellung des Methylonylacetaldehyds.

II. Eine Mischung von 250 Teilen p-Tolylmethylketon und 240 Teilen chloressigsaurem Äthyl wird mit einer Lösung von 45 Teilen Natrium in 1000 Teilen absolutem Alkohol versetzt und die Reaktionsmasse wie unter I. verarbeitet. Der Äthylester der Methyl-p-tolylglycidsäure siedet unter 16 mm Druck bei 160 bis 164° und liefert durch Verseifung und Spaltung den p-Methylhydratropaldehyd.

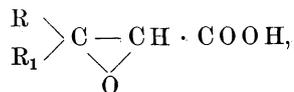
III. Eine Mischung von 250 Teilen Methylbenzylketon und 210 Teilen Chloressigester wird mit einer Lösung von 40 Teilen Natrium in 1000 Teilen absolutem Alkohol behandelt und die Reaktionsmasse wie oben verarbeitet. Der Äthylester der Methylbenzylglycidsäure (Methyl- α -tolylglycidsäure) siedet unter 16 mm Druck bei 175 bis 180° und liefert bei der Verseifung und Kohlensäurespaltung den Phenylisobutyraldehyd.

In derselben Weise wie die Ester der Chloressigsäure reagieren auch diejenigen der Brom- und Jodessigsäure.

Auch die Verwendung anderer gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder hydroaromatischer wie cyclischer Ketone als Ausgangsmaterialien geschieht in der in den Beispielen beschriebenen Weise.

Patent-Anspruch:

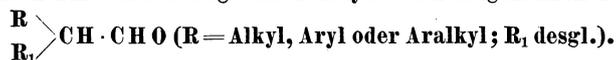
Verfahren zur Darstellung von disubstituierten Glycidsäuren der allgemeinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man Ketone mit Estern der Halogenessigsäuren unter Benutzung alkalischer Agentien kondensiert und die erhaltenen Ester verseift.

A. P. 830213 vom 6. Oktober 1904. Vergl. Fr. P. 360513 vom 25. Februar 1905 und Zusatz vom 6. Dezember 1905, ferner 338895 und Zusatz vom 18. November 1903, sowie die ausführlichen Mitteilungen von G. Darzens Compt. rend. 139, 1214, 141, 776, 142, 214 (Centr.-Bl. 1905 I 346, 1906 I 22, 669).

No. 174239. (D. 15214.) Kl. 12 o. GEORGE DARZENS IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel:

Vom 24. September 1904.

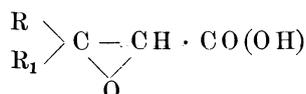
Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 25. Juni 1906.

Von den Aldehyden der gemeinsamen Formel



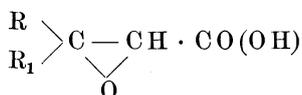
sind bisher nur wenige Vertreter bekannt, da es an einem Verfahren fehlte, welches gestattet, diese Verbindungen auf einfache Weise und in technischem Maßstabe herzustellen.

Es wurde nun ein neues Verfahren zur Darstellung dieser Aldehyde gefunden, welches auf der Zersetzung der Glycidsäuren der allgemeinen Formel



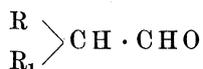
beruht.

Die einzige, bisher bekannte substituierte Glycidsäure war die Phenylglycidsäure, welche aber äußerst unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt. Die zweifach substituierten Glycidsäuren der Formel



waren bisher unbekannt und technisch nicht erhältlich. Nach dem Verfahren des Patents 174276 sind diese Säuren nunmehr leicht zu gewinnen.

Die Abspaltung von Kohlensäure aus den zweifach substituierten Glycidsäuren erfolgt nicht immer so leicht wie bei der Phenylglycidsäure. Es wurde aber gefunden, daß man diese Reaktion gleichwohl erzielen kann, wenn man die Säuren für sich oder bei Gegenwart von Wasser auf höhere Temperatur erhitzt. Letzteres geschieht entweder im Autoklaven oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder auf sonst übliche Weise. Die so zu gewinnenden neuen Aldehyde der allgemeinen Formel



zeichnen sich durch einen intensiven Geruch aus und sind daher nicht allein als Aus-

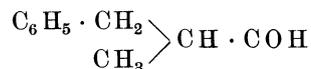
gangsmaterialien für die Darstellung der entsprechenden Alkohole, Säuren und deren Ester bezw. anderer Derivate, sondern auch selbst als Riechstoffe von hohem technischen Werte.

Beispiele:

1. Der aus Methylnonylketon und Chlor-essigester erhaltene Glycidsäureester (Sp. 16 mm 165 bis 170°) wird auf bekannte Weise verseift und die entstehende Säure im Vakuum auf über 120° erhitzt. Der dabei überdestillierende Methylnonylacetaldehyd wird durch nochmaliges Übersieden oder auf sonst bekannte Weise gereinigt. Er siedet unter 16 mm Druck bei 119 bis 122° und liefert ein bei 101 bis 102° schmelzendes Semicarbazon.

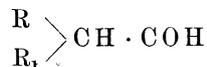
2. Der aus p-Tolylmethylketon und irgend einem Halogenessigester erhaltene Glycidsäureester (Sp. 16 mm 160 bis 164°) wird auf bekannte Weise verseift und die entstehende Säure mit etwas Wasser im Rührautoklaven auf 150° erhitzt. Sobald der im Gefäß entstehende Druck nicht mehr zunimmt, kühlt man ab und isoliert den entstandenen p-Methylhydratropaaldehyd auf bekannte Weise aus der Reaktionsmasse. Der Aldehyd siedet unter 19 mm Druck bei 107 bis 108° und liefert ein bei 159 bis 160° schmelzendes Semicarbazon.

3. Der aus Methylbenzylketon und Chlor-essigester erhaltene Methylbenzylglycidsäureester (Sp. 16 mm 175 bis 180°) wird verseift und die erhaltene Säure im Vakuum auf über 140° erhitzt. Das nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung überdestillierende Öl wird durch fraktionierte Destillation oder auf sonst übliche Weise gereinigt. Der so erhaltene Methylphenylbutylaldehyd



siedet unter 19 mm Druck bei 129 bis 130° und liefert ein bei 70 bis 72° schmelzendes Semicarbazon.

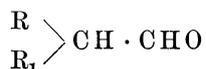
Auf analogem Wege wurde noch eine große Anzahl anderer Aldehyde der allgemeinen Formel



erhalten z. B. Methyl-2-nonanal aus natürlichem Methylheptylketon, Dimethyl-2·6-hepten-5-ol aus natürlichem Methylheptenon, Hexahydrobenzaldehyd aus Cyklohexanon, Hexahydrotoluylaldehyd aus Methylcyklohexanon.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden der allgemeinen Formel



(R = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl; R₁ desgl.), dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Ketonen mit Monochloressigestern und nachfolgende Verseifung erhältlichen disubstituierten Glycidsäuren für sich oder bei Gegenwart von Wasser auf höhere Temperatur erhitzt.

Fr. P. 337175 vom 28. November 1903, 361698 vom 16. August 1905.

No. 164294. (B. 34759.) KL. 12 o. LOUIS BOUVEAULT UND GUSTAVE BLANC
IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole.

Vom 5. Juli 1903.

Ausgelegt den 1. Mai 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Darstellung primärer Alkohole sind für die Technik in vielen Fällen wenig verwendbar, da einerseits die Ausbeuten bei diesen Verfahren meist ungenügend, andererseits die Ausgangsmaterialien zu kostspielig sind.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Anwendung eines stark wirkenden Reduktionsmittels, wie Natrium in Gegenwart von wasserfreien Alkoholen, in technisch befriedigender Weise aus den Estern von Mono- oder Dikarbonsäuren die entsprechenden ein- oder mehrwertigen primären Alkohole gewinnen kann, und zwar gerade aus solchen Säuren, bei welchen die Reduzierbarkeit nicht durch die Gegenwart von anderen negativen Gruppen begünstigt wird.

Die Umwandlung der Karboxylgruppe (COOH) in die Karbinolgruppe (CH₂OH) hat man bisher durch Reduktion der Säurechloride oder Anhydride mittelst Natriumamalgams oder des Zinkkupferpaars (Würtz, Friedel) zu erreichen gesucht, ebenso auch durch Reduktion von Laktone mit Natriumamalgam (Kilian, Fischer). Alle diese Methoden haben aber für die Technik keine Bedeutung, da die Ausbeuten schlecht und die entstehenden Alkohole durch Nebenprodukte verunreinigt sind.

Das Neue der vorliegenden Erfindung besteht in dem Nachweise, daß selbst solche Säuren, deren Reaktionsfähigkeit nicht durch die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Karboxylgruppen erhöht ist, durch die Einwirkung von Natrium und wasserfreien Alkoholen auf die Ester direkt zu den entsprechenden primären Alkoholen reduziert werden.

Zwar hat schon E. Fischer d. D. chem. Ges., 23, 1890, S. 932) angegeben, daß sich die Ester der Oxysäuren, ebenso wie Laktone, durch Natriumamalgam reduzieren lassen. Er hat aber nur eine Reduktion bis zu den Aldehyden (Zuckerarten) bewirkt, welche als Nebenprodukt „kleine Mengen des durch weitere Reduktion des Zuckers entstandenen Alkohols“ enthielten (S. 932). Auf diese Arbeit Fischers bezieht sich offenbar auch die entsprechende Bemerkung von Seelig (Organische Reaktionen und Reagentien, 1892, S. 276). Eine technische Methode zur allgemeinen Darstellung primärer Alkohole war damit nicht gegeben. Letztere gelingt bei den bisher bekannten Bedingungen nicht mit Natriumamalgam, sondern erfordert eine wesentlich stärkere Einwirkung von Reduktionsmitteln.

Daß die Ester von Säuren, welche, wie die Cyclohexanonkarbonsäure in Parastellung zum Karboxyl eine Karboxylgruppe enthalten, bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol neben der Oxysäure auch das entsprechende Oxy-cyclohexankarbinol liefern, ist bereits Gegenstand des Patents 148207. Dieser einzelne Fall läßt aber keineswegs voraussehen, daß auch Säuren, welche derartige aktivierende Gruppen, wie es eine in Parastellung befindliche Karboxylgruppe ist, nicht enthalten, als Ausgangsmaterialien für die technische Darstellung bisher schwer zugänglicher primärer Alkohole verwendbar sind. Denn es ist allgemein bekannt, wie sehr derartige Reaktionen durch die Anwesenheit stark negativer Gruppen im Molekül beeinflusst und daß sie häufig überhaupt erst dadurch ermöglicht werden.

Die Reduktion der Ester zu den entsprechenden primären Alkoholen ist sowohl bei den aliphatischen und hydroaromatischen als auch bei den meisten aromatischen Alkoholen gelungen. Eine alleinige Ausnahme machen nach den bisherigen Erfahrungen die Benzoëssäure und einige substituierte Benzoëssäuren.

Bei den ungesättigten Säuren wird die in α - β -Stellung zum Karboxyl befindliche Äthylenbindung in der Regel aufgelöst, während an anderer Stelle stehende Doppelbindungen meist unverändert bleiben.

Endlich sind für die Darstellung primärer Alkohole auch die um zwei Kohlenstoffatome reicheren Acetessigesterderivate zu verwenden. In diesen Fällen findet nachgewiesenermaßen die Säurespaltung vor der Reduktionswirkung statt. Die in statu nascendi zur Reduktion gelangenden Ester liefern ganz besonders gute Ausbeuten an Alkoholen.

Als Reduktionsmittel benutzt man metallisches Natrium bei Gegenwart von wasserfreiem Alkoholen.

Beispiel:

In ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenes Gefäß bringt man eine 6 Atomen entsprechende Menge metallisches Natrium in großen Stücken und läßt darauf durch den Tropftrichter nach und nach eine Mischung von einem Molekül der zu reduzierenden Ester mit dem drei- bis vierfachen Gewicht absoluten Alkohols fließen. Die Schnelligkeit des Zufießens wird so geregelt, daß stets eine gleichmäßige lebhaftere Reaktion unterhalten wird. Nachdem sämtlicher Ester eingetragen, wird die Reaktion durch Erhitzen beendet und der eventuell bleibende Rest von Natrium durch weitere Zugabe von Alkohol gelöst. Nach Zusatz von etwas Wasser wird der Äthylalkohol abdestilliert. Aus dem Rückstande isoliert man das Reduktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation, durch Ausschütteln mit einem Lösungsmittel, z. B. Äther, oder auf sonst geeignete Weise. Aus der alkalischen Lauge kann man endlich einen Teil der Säure, welcher der Reaktion entgangen ist, wiedergewinnen.

Der in dem vorstehenden Beispiel genannte absolute Äthylalkohol kann auch durch andere wasserfreie Alkohole, wie Methylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol usw., ersetzt werden.

Auch die Isolierung des gebildeten Alkohols kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden, welche den jeweiligen Eigenschaften des Produktes angepaßt ist.

Die erhaltenen Alkohole sind der verschiedensten technischen Anwendung fähig, sei es für sich, z. B. als Riechstoffe, sei es als Ausgangsmaterialien für die Darstellung ihrer

Ester, der entsprechenden Aldehyde, Halogen-derivate usw.

Um die allgemeine Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens darzutun, seien im folgenden eine Auswahl der nach ihm zu erhaltenden Alkohole namhaft gemacht, ohne daß diese Aufzählung auch nur im entferntesten vollständig sein kann.

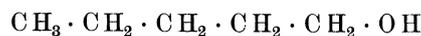
Aliphatische Alkohole.

Normal-Butylalkohol



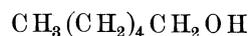
(aus n-Buttersäureäthylester), Sp. 116°, Phenylurethan, Fp. 57°.

Normal-Amylalkohol



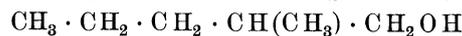
(aus n-Valeriansäureäthylester oder aus n-propylacetessigsäurem Äthyl).

Normal-Hexylalkohol



(aus Capronsäureäthylester), Sp. 156°.

Isohexylalkohol (Methyl-2-pentanol-1)



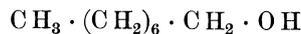
(aus Methyl-n-propylacetessigester), Sp. 146 bis 148°.

Isohexylalkohol (Methyl-4-pentanol-1)



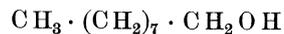
(aus Isobutylacetessigester), Sp. 160 bis 165°.

Normal-Octylalkohol



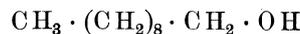
(aus Caprylsäureäthylester), Sp. 17 mm 96°; Essigester Sp. 15 mm 98°.

Normal-Nonylalkohol



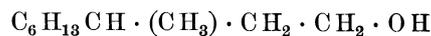
(aus Pelargonsäureäthylester), Sp. 209 bis 210° (unkorr.); Essigester, Sp. 8 mm 110°; Buttersäureester, Sp. 14 mm 134 bis 137°; Valeriansäureester, Sp. 12 mm 142 bis 146°.

Normal-Decylalkohol



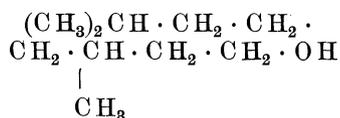
(aus Caprinsäureäthylester), Sp. 12 mm 120°.

Isodecylalkohol



(aus Hexylmethylakrylsäureäthylester mit 9 Atomen Natrium), Sp. 14 mm 111 bis 116°.

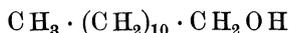
Dimethyl-3·7-octanol



Sp. 14 bis 16 mm bei 115 bis 120°.

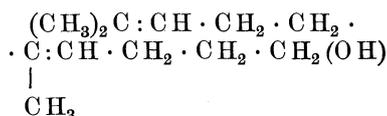
Der Alkohol wurde durch Reduktion des durch Kondensation und Wasserabspaltung aus Methyl-6-heptanon-2 mit Jodessigester erhältlichen Äthylesters der Dimethyl-3·7-octensäure (Sp. 15 bis 17 mm 122 bis 125°) dargestellt.

Normal-Dodecylalkohol



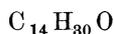
(aus Laurinsäureäthylester), Sp. 255 bis 259°; Essigsäureester, Sp. 10 mm 140°; Valeriansäureester, Sp. 10 mm 170°.

Dimethyl-5·9-decadien-(4·8)-ol (1)



(Sp. 16 bis 18 mm 150 bis 155°) durch Reduktion des aus Citral und Malonsäuremonoäthylester erhältlichen Citrylidenessigesters gewonnen.

Myristinalkohol



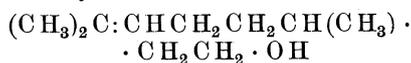
(aus Myristinsäureäthylester), Fp. 38°, Sp. 10 mm 160°.

Penten-4-ol (1)



(aus Allylacetessigester, oder besser aus Allylessigsäureester), Sp. 142°.

Dimethyl-3, 7-octen-6-ol (1)



(Sp. 14 mm 115 bis 117°; Semicarbazon des Brenztraubensäureesters (Sp. 112°) aus 3·7-Dimethyl-6-octensäureester.

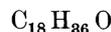
Um diesen Säureester zu gewinnen, hydrogeniert man Geraniumsäure. Das Kalisalz der so erhaltenen Rhodinolsäure wird sodann mit Bromäthyl esterifiziert. Der Rhodinolsäureester (3·7-Dimethyl-6-octensäureester) siedet bei 114 bis 116° unter 10 mm.

Undekylen-10-ol (1)



(aus Undekylensäureester).

Oleinalkohol



(aus Oleinsäureäthylester), S. 13 mm 207°.

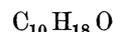
Hydroaromatische Alkohole.

Hexahydrobenzylalkohol



(aus Hexahydrobenzoesäureäthylester), Sp. 11 mm gegen 82°; Phenylurethan Fp. etwa 82°.

Campholenalkohol



(aus Campholensäureäthylester), Sp. 211 bis 213°, d = I, 593. Essigsäureester Sp. 21 mm 135 bis 136°; Buttersäureester Sp. 257 bis 259°, Oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ Sp. 177 bis 179°.

Campholalkohol



(aus Campholsäureäthylester), Fp. 60°, Sp. 213°.

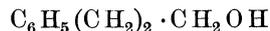
Aromatische Alkohole.

Phenyläthylalkohol



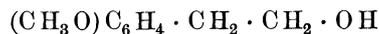
(aus Phenylessigester), Sp. 214 bis 216° (unkorr.) 12 mm 98 bis 100°; Ameisensäureester Sp. 12 mm 96 bis 97°; Buttersäureester Sp. 12 mm 130 bis 132°; Valeriansäureester Sp. 10 mm 134 bis 138°.

Phenylpropylalkohol



(aus Benzylacetessigester oder aus Zimtsäureester mit 8 Atomen Natrium), Sp. 12 mm 120°; Ameisensäureester Sp. 12 mm 117°; Buttersäureester Sp. 16 mm 151 bis 155°; Valeriansäureester Sp. 18 mm 159 bis 161°.

p-Methoxyphenyläthylalkohol



(aus p-Methoxyphenylessigsäureester), Fp. gegen 22 bis 23°, Sp. 364 bis 356°, 11 mm um 145°; Essigsäureester Sp. 11 mm 155 bis 157°.

Mehrwertige Alkohole.

Dimethyl-(2·2)-butandiol (1·4) aus $\alpha\alpha$ -Dimethylbernsteinsäureester) Sp. 10 mm 123°.

Dimethyl-(2·2)-pentandiol (1·5) (aus $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäureester), Sp. 12 mm 130°.

Hexandiol (1 · 6) (aus Adipinsäureester),
Fp. 40°, Sp. 12 mm 151°.

Methyl-(2)hexandiol (1 · 6) (aus β -Methyl-
adipinsäureester), Sp. 15 mm 160 bis 165°.

Octandiol (1 · 8) (aus Korksäureester) Sp.
20 mm um 172°, Fp. etwa 63°.

Dekandiol (1 · 10) (aus Sebacinsäureester),
Fp. 71 bis 72°, Sp. 11 mm um 179°.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung ein- oder mehrwertiger primärer Alkohole, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man die Ester solcher Säuren, welche neben den Karboxylgruppen keine Karbonylgruppen enthalten, bei Gegenwart von wasserfreien Alkoholen mit Natrium behandelt.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von solchen Säuren verwendet, welche in α -Stellung zum Karboxyl eine Acetylgruppe enthalten.

Vergl. die ausführlichen Mitteilungen von L. Bouveault und G. Blanc. Compt. rend. 137, 328, Bull. soc. chim. 31, 666 bis 675, 748, 1200 bis 1215.

No. 162863. (H. 31903.) KL. 12 o. DR. JOSEF HOUBEN IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen.

Vom 8. Dezember 1903.

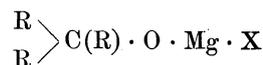
Erlöschten April 1906.

Ausgelegt den 23. November 1904. — Erteilt den 10. Juli 1905.

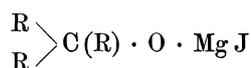
Empfindliche oder tertiäre Alkohole lassen sich nach den gebräuchlichen Methoden schlecht esterifizieren, da erstere leicht eine chemische Veränderung erleiden, letztere sich nur zum Teil verestern. So verändern sich empfindliche Alkohole sowohl bei der Einwirkung auf Säurechloride wie auch mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure oder Zinkchlorid. Ebenso führt auch die Anwendung der Alkoholate bei vielen nicht zum Ziel, da bei deren Darstellung aus einem Alkalimetall und dem betreffenden Alkohol letzterer leicht verharzt, zudem, wenn er ungesättigt ist, den bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff addieren kann. Da außerdem die Alkoholate in den zur Verwendung geeigneten Mitteln unlöslich sind und durch ihre Ausscheidung den Verlauf der Umsetzung hemmen, gelingt eine vollständige Überführung der Alkohole in ihre Alkoholate nur in den seltensten Fällen, infolgedessen ist auch eine quantitative Veresterung auf diesem Wege fast immer unmöglich. Besonders wenig leistet die Methode bei festen und schwer löslichen Alkoholen und verlangt überdies gewöhnlich eine Erwärmung des Reaktionsgemisches, die im Verein mit den übrigen Bedingungen sehr oft zu schädlichen Nebenwirkungen führt.

Es wurde nun gefunden, daß sich eine befriedigende Veresterung auch empfindlicher sowie tertiärer Alkohole erreichen läßt, wenn man zunächst den betreffenden Alkohol mittelst eines Alkylmagnesiumchlorids in seine Chlormagnesiumverbindung überführt und auf diese alsdann das Anhydrid oder Chlorid der Säure, mit welcher der Alkohol verestert werden soll,

einwirken läßt. In gleicher Weise werden auch Phenole leicht und ohne Anwendung von Wärme in ihre Ester übergeführt. Wenn auch die Darstellung der Alkoholate von der Formel



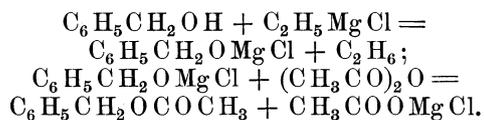
aus Alkylmagnesiumhaloiden und Alkoholen schon bekannt ist und andererseits auch schon vorgeschlagen worden ist, ein Alkoholat der Formel



mit einem Säureanhydrid oder -chlorid in den Ester des entsprechenden Alkohols überzuführen, so war damit ein erfolgreiches Veresterungsverfahren zumal für empfindliche Alkohole nicht gegeben, da bei Anwendung der Bromide oder Jodide fast alle empfindlichen Alkohole stark gefärbt und verharzt werden. Da die Chlormagnesiumverbindungen der Alkohole meistens in Äther stark löslich sind, so verläuft die Veresterung in vielen Fällen fast quantitativ, sogar bei mehrwertigen und an sich in Äther ganz unlöslichen Alkoholen, wie beim Terpin, wodurch neue technische Wirkungen ermöglicht sind.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich so, daß man den zu veresternden Alkohol unter Eiskühlung zu einer ätherischen Alkylmagnesiumchloridlösung, z. B. Methyl-, Äthyl- oder Benzylmagnesiumchlorid, tropft und nach

einiger Zeit ebenfalls unter Kühlung das in Äther gelöste Anhydrid oder Chlorid der betreffenden Säure allmählich hinzugibt. Folgende Gleichungen geben die Reaktionen der Veresterung des Benzylalkohols mittelst Äthylmagnesiumchlorid und Essigsäureanhydrid als Beispiel wieder:



Beispiel 1.

Überführung von Linalool in Linalylacetat.

8,8 Teile zerkleinertes Magnesiummetall werden in einem Autoklaven mit 400 Teilen trockenem Äther übergossen, 25 Teile Chlormethyl oder 40 Teile Chloräthyl eingepreßt und die Reaktion durch Zugabe von etwas fertiger Alkylmagnesiumchloridlösung eingeleitet. Oder man verwendet 13 Teile Magnesium, 250 Teile Äther und 70 Teile Benzylchlorid im offenen, mit Rückflußkühler und Trockenrohr versehenen Gefäß und kommt dann ohne Anregungsmittel der Reaktion aus. Wenn alles Metall aufgezehrt ist und die Reaktion, die zeitweilig durch Kühlung des Autoklaven oder Kolbens gemäßigt werden muß, beendet ist, tropft man in die mit Eis gekühlte Alkylmagnesiumchloridlösung allmählich 50 Teile wasserfreies Linalool und gibt nach ungefähr einstündigem Schütteln der Reaktionsmasse 40 Teile Essigsäureanhydrid oder 31 Teile Acetylchlorid unter beständigem Schütteln oder Rühren hinzu. Die Temperatur wird auf 0 bis 5° gehalten. Nach mehrstündigem Stehen der Masse bei Zimmertemperatur versetzt man sie mit zerkleinertem Eis, wodurch sich zwei klare Schichten bilden. Die obere, ätherische enthält das entstandene Linalylacetat, welches durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen werden kann und unter 12 mm Druck bei 98 bis 100° siedet.

Beispiel 2.

Überführung von Terpeneol in Terpinylpropionat.

9 Teile Magnesium werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit 25 Teilen Chlormethyl oder 40 Teilen Chloräthyl in 400 Teilen Äther zur Reaktion gebracht oder 13 Teile Magnesium in 250 Teilen Äther mit 70 Teilen Benzyl-

chlorid. Allmählich und unter Eiskühlung werden sodann 50 Teile wasserfreies Terpeneol und nach beendeter Umsetzung 45 Teile Propionsäureanhydrid oder 36 Teile Propionylchlorid zugetropft. Aus der Reaktionsmasse läßt sich das Terpinylpropionat als unter 11,5 mm Druck bei 119 bis 121° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit isolieren.

Beispiel 3.

Überführung von Terpin in Terpin-diacetat.

Zu einer, wie angegeben, aus 16 Teilen Magnesium, 750 Teilen Äther und 50 Teilen Chloräthyl oder 40 Teilen Chlormethyl bereiteten Alkylmagnesiumchloridlösung gibt man 50 Teile feingepulvertes, wasserfreies Terpin unter beständigem Schütteln oder Rühren des Reaktionsgemisches und nach Aufhören der Gasentwicklung 70 Teile Essigsäureanhydrid oder 55 Teile Acetylchlorid unter scharfer Eiskühlung. Das Terpindiacetat entsteht in fast quantitativer Ausbeute. Es destilliert unter 13 mm Druck bei 146 bis 148° als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, die beim Sieden unter Luftdruck in Terpinylacetat, Essigsäure und einen wohlriechenden Kohlenwasserstoff zerfällt.

Beispiel 4.

Überführung von Thymol in Thymylacetat.

8,8 Teile Magnesium werden in 400 Teilen Äther mittelst 40 Teilen Chloräthyl oder 25 Teilen Chlormethyl gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit 50 Teilen wasserfreien, in Äther gelösten Thymols versetzt, sodann in das Reaktionsgemisch 40 Teile Essigsäureanhydrid oder 32 Teile Acetylchlorid eingetropt. Das Thymylacetat entsteht annähernd quantitativ und läßt sich in bekannter Weise gewinnen. Es siedet unter Luftdruck bei 242 bis 243°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole oder Phenole auf Alkylmagnesiumchloride und die so entstehenden Magnesiumverbindungen sodann auf Anhydride oder Chloride aliphatischer Säuren einwirken läßt.

No. 164883. (G. 19628.) KL. 12o. VICTOR GRIGNARD IN LYON (FRANKE.).

Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole.

Vom 5. März 1904.

Ausgelegt den 26. Juni 1905. — Erteilt den 25. September 1905.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur synthetischen Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole.

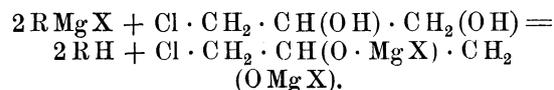
Bekanntlich hat man schon früher Kohlenwasserstoffe in der Weise hergestellt, daß man metallorganische Verbindungen auf Halogenderivate von Kohlenwasserstoffen einwirken ließ, wodurch unter Austritt der Metallhalogenverbindungen ein neuer Kohlenwasserstoff mit mehr Kohlenstoffatomen entstand. Es addierten sich also gewissermaßen die organischen Radikale zu einem neuen Kohlenwasserstoff. In neuester Zeit hat Houben insbesondere magnesiumorganische Verbindungen zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen verwendet.

Es ist bisher nicht versucht worden, ein- und mehrwertige Alkohole durch Anwendung eines ähnlichen Verfahrens herzustellen. Der Grund hierzu lag augenscheinlich in der — übrigens irrigen — Annahme, daß die Anwesenheit des Hydroxyls in den Alkoholen und in ihren Halogenderivaten die Umsetzung in unerwünschter Weise beeinflusste, und daß daher die Umsetzungen entweder ganz oder doch in der Hauptsache anders vor sich gingen, so daß andere Körper, aber keine Alkohole entstünden.

Es hat sich aber nunmehr herausgestellt, daß die bisherige Annahme nicht zutrifft, sondern daß auch aus den Halogenderivaten der Alkohole, auf die man halogenmagnesiumorganische Verbindungen einwirken läßt, neue Alkohole entstehen, und daß dieses Verfahren ganz allgemein durchführbar ist. Es beruht dies darauf, daß die Umsetzung nicht auf einmal, sondern in zwei getrennten Stufen erfolgt, wie aus nachfolgendem hervorgeht.

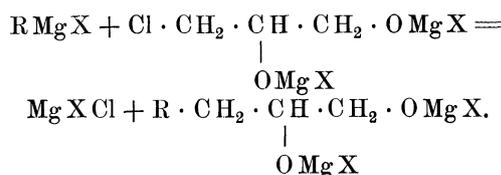
Nach diesem Verfahren läßt man organische Magnesiumverbindungen von der allgemeinen Formel RMgX auf die Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken, wobei in vorstehender Formel das R ein beliebiges einwertiges organisches Radikal und das X ein beliebiges Halogen bedeutet.

Die Umsetzung geht in zwei Phasen vor sich. Verwendet man beispielsweise den α -Monochlorwasserstoffester des Glycerins, das α -Monochlorhydrin, so wirkt die organische Magnesiumverbindung auf die Hydroxylgruppen in folgender Weise ein:



Friedlaender. VIII.

Die so entstandene Verbindung kann nun unter bestimmten Bedingungen mit ihrem Chloratom auf ein weiteres Molekül der organischen Magnesiumverbindung einwirken, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



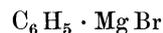
Wird nun die zuletzt entstandene Verbindung mit Wasser behandelt, d. h. verseift, so entsteht der zweiwertige Alkohol oder das Glykol $\text{RCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ als Abkömmling des Glycerins.

Das vorliegende Verfahren ist zunächst auf das Äthylmonochlorhydrin und auf das α -Monochlorhydrin des Glycerins angewendet worden.

Beispiel 1.

Herstellung des primären Phenyläthylalkohols.

In einem Glaskolben werden 3 Grammoleküle von Phenylmagnesiumbromid



hergestellt, worauf man allmählich ein Grammolekül Glykolmonochlorhydrin hinzutreten läßt, das in demselben Raumteil wasserfreien Äthers gelöst ist. Die Umsetzung ist lebhaft und ergibt ein vollständig lösliches Erzeugnis. Der Kühler wird dann umgestellt und der Äther im Wasserbade abdestilliert. Wenn sich das Abdestillieren des Äthers seinem Ende naht, so zeigt sich eine außerordentlich lebhaftere Umsetzung, die den Kolbeninhalt aufschäumen macht und die letzten Teile des Äthers, sowie das während des ersten Teiles der Umsetzung entstandene Benzol vertreibt. Die Umsetzung wird durch ein mehrstündiges Erhitzen auf etwa 100° zu Ende geführt.

Zur Zersetzung des entstandenen Körpers wird der Kolben in Eis gesetzt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf der entstandene Alkohol mit doppeltkohlensaurem Natron gewaschen und dann abdestilliert wird. Rektifiziert man den Rückstand, so gehen bei

der Temperatur von 100 bis 104° unter 13 mm Druck 116 g primärer Phenyläthylalkohol über, was eine Ausbeute von 95 pCt bedeutet. Der übergegangene Alkohol enthält eine geringe Beimengung von Diphenyl, die man größtenteils durch wiederholte Destillation entfernen kann. Der primäre Phenyläthylalkohol siedet unter 13 mm Druck bei 102° und unter 750 mm Druck bei 219 bis 221°. Abgesehen von seiner Herstellung ergibt sich seine Konstitution aus seinem Verhalten bei der Oxydation mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure, wobei wenig Aldehyd und außerdem Phenyllessigsäure entstehen. Außerdem besitzt der entstandene Alkohol alle die Alkohole kennzeichnenden Eigenschaften.

Beispiel 2.

Herstellung von 1-Phenyl-2-3-propandiol.

In 3 Grammoleküle C_6H_5MgBr läßt man 40 g in wasserfreiem Äther gelöstes Glycerin- α -monochlorhydrin eintropfen. Die Umsetzung ist recht lebhaft und ergibt weiße Klümpchen, die sich nur unmerklich lösen. Wird nun der Kühler umgestellt und der Äther abdestilliert, so zeigt sich, daß die weißen Klumpen allmählich verschwinden, sobald die Flüssigkeit genügend konzentriert ist. Dabei kann es dahingestellt bleiben, ob ihr Verschwinden auf einer einfachen Lösung oder auf einer Umsetzung beruht. Sowie das Ganze gleichmäßig geworden ist, beschleunigt man das Abtreiben des Äthers, indem man den Kolben in kochendes Wasser taucht und, falls erforderlich, häufig umrührt. Es zeigt sich sofort unter lebhaftem Schäumen eine neue Umsetzung, die man zu Ende führt, indem man mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Zersetzung des entstandenen Körpers erfolgt in der Kälte auf Eis. Darauf schüttelt man das Gemisch dreimal mit Äther aus, um das entstandene Phenylglykol zu entfernen. Man erhält so eine Ausbeute von 50 pCt des 1-Phenyl-2-3-propandiols, das unter 12 mm Druck bei 163 bis 165° siedet. Es ist eine sehr dicke Flüssigkeit, die bisher noch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Bei der Analyse gaben 0,2905 g des Phenylglykols 0,7563 g Kohlensäure und 0,2100 g Wasser.

Gefunden:
C = 71,00
H = 8,03
 $d_0 = 1,1225^*$

*) d_0 bedeutet Dichte bei 0°.

Berechnet für: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH_2(OH)$

C = 71,05
H = 7,90
 $d^{49,5} = 1,1157^*)$ $n_D = 1,55022^{**})$.

Daß der entstandene Körper ein Glykol ist, läßt sich dadurch nachweisen, daß man sein Diacetat herstellt, das unter 12 mm Druck bei 159 bis 161° siedet.

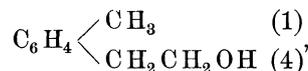
Bei der Analyse gaben 0,3401 g des Diacetats 0,8243 g Kohlensäure und 0,2148 g Wasser.

Gefunden: Berechnet für: $C_{13}H_{16}O_4$
C = 66,10 C = 66,10
H = 7,02 H = 6,78.

In derselben Weise sind aus dem Glykolmonochlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$ hergestellt worden.

Beispiel 3.

Der primäre p-Kresyläthylalkohol.

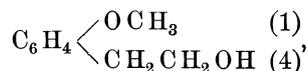


wobei man von dem p-Bromtoluol ausging. Dieser Alkohol ist eine leicht bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 13 mm Quecksilbersäule bei 115 bis 116° siedet. Er besitzt die folgenden Konstanten

$d_0 = 1,0119$ $d^{413} 1,0028$ $n_D = 1,52985$.
Sein Phenylurethan schmilzt bei 112°.

Beispiel 4.

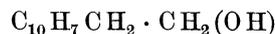
Der primäre p-Methoxyphenyläthylalkohol.



wozu das p-Bromanisol Verwendung findet. Dieser Alkohol schmilzt bei 22° und siedet bei 133 bis 143° unter 13 mm Quecksilbersäule. Sein Phenylurethan schmilzt bei 123 bis 124°.

Beispiel 5.

Der primäre α -Naphthyläthylalkohol



unter Anwendung des 1-Bromnaphthalins. Dieser Alkohol siedet bei 182 bis 183° bei 14 mm

*) $d^{49,5}$ bedeutet Dichte bei 9,5° bezogen auf Wasser von 4°.

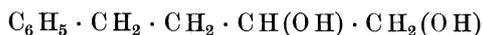
***) n_D bedeutet Brechungsexponent bezogen auf die gelbe Na-Linie.

Quecksilbersäule und schmilzt, nach Umkristallisation aus einem Gemisch von leichtem Ligroin und Äther bei 62°. Sein Phenylurethan schmilzt bei 115°, sein Essigsäureester siedet bei 183° bei 12 mm Quecksilbersäule.

Bei Anwendung von α -Monochlorhydrin des Glycerins erhält man ferner noch

Beispiel 6.

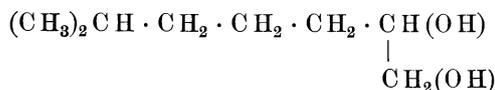
bei der Einwirkung auf Benzylmagnesiumchlorid das Phenyl-1-butandiol (3-4)



als eine dicke Flüssigkeit, die bei 14 mm Quecksilbersäule bei 178 bis 181° siedet. Doch enthält sie noch Dibenzyl, das sich schwer trennen läßt.

Beispiel 7.

Bei der Verwendung von Isoamylmagnesiumbromid erhält man das Isohexylglykol



oder Methyl-2-heptandiol (6-7), das ebenfalls eine dicke Flüssigkeit vorstellt, die bei 128 bis 133° unter 12 mm Quecksilbersäule siedet. Ihre Konstanten sind

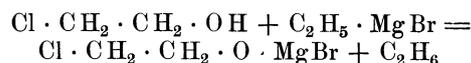
$$d_0 = 0,9415 \quad d_{12,2}^4 = 0,9316 \quad n_D = 1,45214.$$

Das vorliegende Verfahren kann dadurch verallgemeinert werden, daß man beliebige andere organische Verbindungen des Magnesiums und beliebige Halogenderivate anderer ein- oder mehrwertiger Alkohole anwendet.

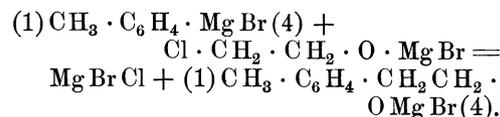
Bei der praktischen Ausführung des vorliegenden Verfahrens kann man selbstverständ-

lich für die erstere der beiden aufeinander folgenden Umsetzungen, die nur die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe des zu koppeln- den Alkoholes beseitigen soll, auch eine andere gemischte Magnesiumverbindung verwenden als für den zweiten Teil der Umsetzung. Nur für diesen, wo das Halogenatom durch das Alkoholradikal ersetzt wird, muß man die entsprechende magnesiumorganische Verbindung verwenden.

So wurde der erste Teil der Reaktion bei den Beispielen 3, 6 und 5 der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ausgeführt. Bei Beispiel 3 verliefen die Reaktionen dann wie folgt:



und



Dabei hat sich noch herausgestellt, daß man, ohne die Umsetzung zu verlangsamen oder sonst zu benachteiligen, etwas weniger $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ verwenden kann, als der Theorie nach erforderlich wäre.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung ein- oder mehrwertiger Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man auf gemischte organische Verbindungen des Magnesiums von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{MgX}$, wobei das R ein organisches einwertiges Radikal und das X ein beliebiges Halogen bedeutet, Halogenderivate ein- oder mehrwertiger Alkohole einwirken läßt.

Fr. P. 348957 vom 10. November 1904.

No. 164296. (K. 27350.) Kl. 12 o. DR. E. KNOEVENAGEL IN HEIDELBERG.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren.

Zusatz zum Patente 156560 vom 16. Dezember 1902.

Vom 23. Januar 1904.

Ausgelegt den 29. Mai 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Gemäß Patent 156560, Kl. 12, werden aliphatische Aldehyde mit negativ substituierten Essigsäuren durch eine zur Neutralisation der

Säure unzureichende geringe Menge Ammoniak oder primärer oder sekundärer Amine kondensiert. Bei der weiteren Ausarbeitung

dieses Verfahrens hat sich nun herausgestellt, daß auch aromatische Aldehyde nach diesem Verfahren mit substituierten Essigsäuren zweckmäßig kondensiert werden, insbesondere dann, wenn bei der Kondensation eine durch das Amin begünstigte, sekundär verlaufende Abspaltung von Kohlensäure vermieden werden soll. Erhöht man bei den Kondensationen die Reaktionstemperatur, so wird indessen auch hier die Kohlensäure je nach Wahl des Amins mehr oder weniger vollständig abgespalten, und man erhält Säuren der Zimtsäurereihe.

Beispielsweise erhält man Benzalmalonsäure vom Schmelzpunkt des Rohprodukts 187 bis 190° in 80 pCt der theoretischen Ausbeute, wenn gleiche Gewichtsteile Benzaldehyd (1 Mol.) und Malonsäure (1 Mol.) mit $\frac{1}{10}$ Gewichtsteil malonsaurem Ammoniak mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf etwa 60° erhitzt werden. Wird die Temperatur in diesem Falle bis zum lebhaften Sieden des Wasserbades gesteigert, so entsteht insbesondere mit Piperidin — schon bei Gegenwart von etwa $\frac{1}{40}$ Gewichtsteil — unter Kohlensäureabspaltung Zimtsäure.

Aus molekularen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade in Gegenwart von etwa $\frac{1}{20}$ Mol. Amylamin die Anisylidenmalonsäure in nahezu theoretischer Ausbeute. Schmelzpunkt des Rohprodukts 185°.

In gleicher Weise entsteht:

aus Zimtaldehyd, Malonsäure und Diäthylamin Cinnamylidenmalonsäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts etwa 194°. Ausbeute 95 pCt der Theorie,

aus Salizylaldehyd und Malonsäure mit Piperidin Cumarinkohlensäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts 183°. Ausbeute etwa 80 pCt,

aus Furfurol, Malonsäure und Amylamin Furfuralmalonsäure. Schmelzpunkt 185 bis 187°. Ausbeute etwa 80 pCt.

An Stelle der Malonsäure können auch andere negativ substituierte Essigsäuren, wie Cyanessigsäure, Acetessigsäure, Benzoylessigsäure, Acetondikarbonsäure usw. benutzt werden.

Beispielsweise werden aus 5 Gewichtsteilen Benzaldehyd, 4 Gewichtsteilen Cyanessigsäure und etwa $\frac{1}{50}$ Gewichtsteil Amylamin bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ungefähr 75 pCt Benzalcyanessigsäure vom Schmelzpunkt 180 bis 183° erhalten.

Anisilydencyanessigsäure entsteht aus Anisaldehyd und Cyanessigsäure in gleicher Weise mittelst Amylamin oder Piperidin in theoretischer Ausbeute. Schmelzpunkt 227°.

Furfurylidencyanessigsäure wird aus Furfurol, Cyanessigsäure und Piperidin bei etwa halbstündigem Erhitzen auf 125° in quantitativer Ausbeute erhalten. Schmelzpunkt 219 bis 220°.

Die nach diesem Verfahren darstellbaren Körper sollen teils pharmazeutischen Zwecken dienen und teils als Zwischenprodukte Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 156 560 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von aliphatischen Aldehyden zyklische Aldehyde mit den gleichmolekularen Mengen negativ substituierter Essigsäuren der Formel $X \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Hilfe einer zur Neutralisation der Säuren unzureichenden Menge von Ammoniak oder primären und sekundären Aminen kondensiert.

No. 161171. (K. 26382.) KL. 12 o. DR. E. KNOEVENAGEL IN HEIDELBERG.

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen.

Vom 1. Dezember 1903.

Ausgelegt den 9. Februar 1905. — Erteilt den 1. Mai 1905.

Bei dem durch Patent 156 560¹² geschützten Verfahren werden Körper von Säurecharakter, welche Methylen zwischen zwei negativen Radikalen enthalten, mit aliphatischen Aldehyden durch eine zur Neutralisation unzureichende geringe Menge von Ammoniak, einer

primären oder sekundären Base unter Wassertritt kondensiert. Es hat sich nun gezeigt, daß Kondensationen von Aldehyden mit Körpern, in welchen Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radikale beweglich gemacht sind, auch herbeigeführt werden, wenn

diese Basen in Form irgendwelcher Salze (kohlenaurer, salzaurer, essigsaurer und anderer Salze) zugesetzt werden. Auf solche Weise können Aldehyde der aromatischen und der aliphatischen Reihe sowohl mit Körpern von ausgesprochenem Säurecharakter (Cyanessigsäure, Acetondikarbonsäure usw.) als auch mit solchen von neutralem Charakter (Acetessigester, Cyanessigester usw.) kondensiert werden. Auch Körper, welche nur eine negative Gruppe neben Methyl oder Methylen enthalten (wie Nitromethan, Aceton usw.), sind nach diesem Verfahren mit Aldehyden kondensierbar.

Solche Kondensationen durch Salze des Ammoniaks, primärer und sekundärer Basen sind bisher nicht bekannt geworden. Sie zeigen, daß die Gegenwart von Säure irgendwelcher Art die kondensierende Wirkung von Basen, welche noch Wasserstoff am Stickstoff besitzen, auf Gemenge von Aldehyden mit den genannten Körpern nicht nur nicht behindert, sondern oft sogar günstig beeinflusst. Diese Kondensationen stehen nicht im Zusammenhang mit solchen, bei welchen die alkalische Wirkung (Hydroxylionen) der Basen wesentlich für das Zustandekommen der Reaktion ist.

Beispielsweise erhält man aus gleichmolekularen Gemengen von Benzaldehyd und Cyanessigsäure, wenn diese unter Zusatz von salzsaurem Methylamin (etwa $\frac{1}{100}$ Molekul) einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden, Benzalcyanessigsäure vom Schmp. 183° , identisch mit der von Fiquet erhaltenen Säure.

Werden 5 Teile Benzaldehyd mit 4 Teilen Cyanessigsäure beispielsweise mit 1 Teil Chlorammonium mehrere Stunden in lebhaft siedendem Wasserbade erwärmt, so erstarrt die ganze Masse zu Benzalcyanessigsäure. Verwendet man bei dieser Kondensation an Stelle des Chlorammoniums die gleiche Menge Anilinchlorhydrat, so ist die Reaktion nach kürzerer Zeit schon annähernd quantitativ vollendet.

Werden 7 Teile Salizylaldehyd mit 6 Teilen Malonsäure und etwa 1 Teil Anilinchlorhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht fast quantitativ Cumarinkarbonsäure vom Schmp. des Rohproduktes, 184 bis 185° .

Gleichmolekulare Gemenge von Valeraldehyd und Malonsäure werden mit salzsaurem Piperidin (etwa $\frac{1}{100}$ Molekul) mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein Gemenge von viel Valeryl-

idenmalonsäure neben wenig Valerylidenbismalonsäure. Nach Abspaltung von Kohlensäure aus den Malonsäuren bei erhöhter Temperatur destilliert um 110° bei 12 mm δ -Methylpenten- α -karbonsäure (aus einem Gemenge der Säure der α - und β -Pentenreihe bestehend) und um 205° bei 12 mm β -Isobutylglutarsäure, die im reinen Zustande bei 48° schmilzt.

Erwärmt man 9 Teile Valeraldehyd mit 11 Teilen Malonsäure unter Zusatz von etwa 3 Teilen Ammoniumchlorid oder mit salzsaurem Anilin mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man bei der Destillation nach Abspaltung von Kohlensäure in guter Ausbeute δ -Methylpenten- α -karbonsäure neben wenig β -Isobutylglutarsäure. Erhöht man bei dieser Kondensation die Menge der Malonsäure, so erhält man entsprechend mehr β -Isobutylglutarsäure auf Kosten der Ausbeute von δ -Methylpenten- α -karbonsäure.

Werden die Kondensationen mit der doppelten Menge Malonsäure unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, so erhält man als Endprodukte mehr β -Isobutylglutarsäure und weniger δ -Methylpenten- α -karbonsäuren.

Erwärmt man 152 Teile Citral und 130 Teile Acetessigester mit 3 Teilen salzsaurem Piperidin mehrere Stunden auf dem Wasserbade auf 60° , so entsteht Citrylidenacetessigester, welcher unter 13 mm Druck um 180° siedet.

Versetzt man ein Gemenge von 136 Teilen Anisaldehyd und 61 Teilen Nitromethan mit 3 Teilen Methylamincarbonat oder der entsprechenden Menge Methylaminchlorhydrat, welchem annähernd die äquivalente Menge Soda zugesetzt wurde, so erhält man nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur Anisylidennitromethan in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 86° .

Werden gleiche Teile Benzaldehyd und Aceton mit etwa $\frac{1}{50}$ Teil salzsaurem Piperidin längere Zeit auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht Benzalaceton, Schmp. 41 bis 42° .

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Salze des Ammoniaks, primärer oder sekundärer Amine verwendet.

No. 162281. (K- 27508.) Kl. 12 o. DR. E. KNOEVENAGEL IN HEIDELBERG.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen.*Zusatz zum Patente 161171 vom 1. Dezember 1903.*

Vom 10. Juni 1904.

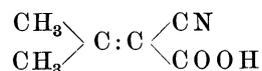
Ausgelegt den 27. März 1905. — Erteilt den 19. Juni 1905.

Es hat sich gezeigt, daß in dem durch Patent 161171¹² geschützten Verfahren zur Kondensation von Aldehyden mit Körpern, in welchen Wasserstoffatome durch benachbarte negative Gruppen beweglich gemacht sind, an Stelle der Aldehyde auch Ketone verwendet werden können.

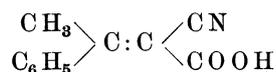
Schon früher ist eine Kondensation von Aceton mit Malonsäure durch Meyenberg (vergl. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 28, 785) mit Hilfe von Essigsäureanhydrid ausgeführt worden. Ebenso ist von Komppa Aceton mit Cyanessigester (vergl. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 33, 3530) und von Mottek Dimethylcyclohexanon mit Cyanessigester (vergl. Dissertation Heidelberg 1902) durch freie organische Basen kondensiert worden.

Diesen Methoden gegenüber bietet die Anwendung von Salzen organischer Basen und des Ammoniaks oft Vorteile, die darin bestehen, daß bei höheren Temperaturen die flüchtigen Aminbasen nicht herausdestillieren, daß durch geeignete Wahl der Säure die verseifende Wirkung der Basen abgeschwächt wird und daß die Ausbeute an den Kondensationsprodukten gehoben wird.

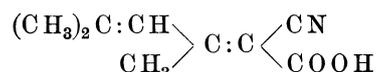
Werden beispielsweise 1 Teil Aceton und etwa 2 Teile Cyanessigsäure mit etwa $\frac{1}{5}$ Teil salzsaurem Piperidin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht β - β -Dimethyl- α -cyanacrylsäure:



welche sich direkt abscheidet und gegen 130° schmilzt. Das salzsaure Piperidin kann bei dieser Kondensation durch andere Salze von Basen, wie salzsaures Methylamin, essigsäures Amylamin, cyanessigsäures Äthylamin, Ammoniumkarbonat usw. ersetzt werden. An Stelle des Acetons sind andere Ketone verwendbar, wie z. B. Acetophenon, mit welchem wahrscheinlich eine Säure:

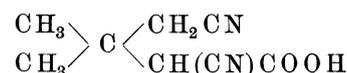


von 135 bis 136° Schmelzpunkt entsteht, Mesityloxyd, welches mit Cyanessigsäure wahrscheinlich eine Säure:



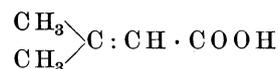
vom Schmelzpunkt 96° bildet usw.

Wird 1 Teil Aceton mit etwa 3 bis 4 Teilen Cyanessigsäure unter Zusatz von beispielsweise cyanessigsäurem Äthylamin erwärmt, so bildet sich beim Erhitzen zunächst die oben beschriebene Säure, erhitzt man aber weiter, so verflüssigt sich die Masse wieder, entwickelt Kohlensäure und fängt erst nach längerem Erhitzen wieder an zu erstarren. Die dann sich abscheidende Säure ist die β - β -Dimethyl- α - γ -cyanbuttersäure:



vom Schmelzpunkt 186 bis 197°.

Werden 1 Teil Aceton, 2 Teile Malonsäure und $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Teil malonsäures Ammoniak längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht β - β -Dimethylacrylsäure:



vom Schmelzpunkt 69°.

Wird 1 Teil Aceton mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Teil salzsaurem Anilin längere Zeit unter Rückfluß gekocht oder in geschlossenen Gefäßen auf 100° erhitzt, so entsteht vorwiegend Mesityloxyd.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 161171¹² geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Aldehyden Ketone mit negativ substituierten Methyl- bzw. Methylenverbindungen in Gegenwart von Salzen des Ammoniaks, primärer oder sekundärer Amine kondensiert.

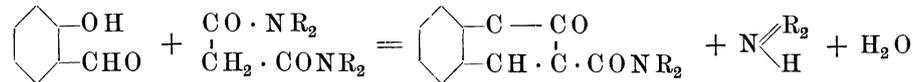
No. 172724. (M. 27317.) KL. 12 o. FIRMA E. MERCK IN DARMSTADT.

Verfahren zur Darstellung von Cumarinkarbonsäureamiden.

Vom 14. April 1905.

Ausgelegt den 26. Februar 1906. — Erteilt den 21. Mai 1906.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Cumarinkarbonsäureamiden und besteht in der Kondensation von Salizylaldehyd mit Malonamiden im Sinne folgender typischer Gleichung:

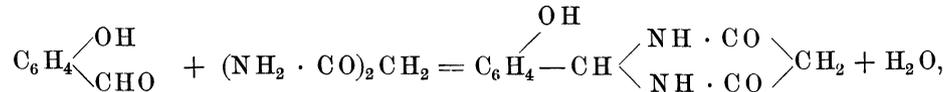


(R = Wasserstoff, Alkyl- oder Arylrest).

Die Reaktion verläuft bei den vorgenannten Komponenten grundsätzlich völlig anders, als dies sonst bei Säureamiden der Fall ist, welche im Sinne der nachfolgenden Gleichung in der Weise in der Amidgruppe substituiert werden, daß sich zwei Äquivalente Amid mit einem Äquivalent Aldehyd kondensieren:



Im Sinne dieses Reaktionsverlaufes hätte man z. B. bei Salizylaldehyd und Malonamid folgende Reaktion vermuten können:



nämlich Bildung eines Pyrimidinderivates. Dies tritt jedoch nicht ein, sondern die Reaktion verläuft, wie oben gezeigt, unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak bezw. Aminen und Wasser.

Hierdurch unterscheidet sich vorliegendes Verfahren auch wesentlich von dem Kondensationsverfahren der D. R. P. 94 132, 97 734, 97 735, nach denen Aldehyde mit Malonsäure bezw. deren Estern unter Wasserabspaltung kondensiert werden.

Die nach dem neuen Verfahren erhältlichen Amide können in verschiedener Hinsicht besonders zur Darstellung von Cumarin technische Verwertung finden. Das Verfahren wird beispielsweise wie folgt ausgeführt:

1. 24,5 Teile Salizylaldehyd werden unter gutem Rühren mit 20,4 Teilen Malonamid erhitzt. Die Masse färbt sich gelb und unter Aufblähen entweichen Ammoniak und Wasser, worauf die Schmelze von selbst erstarrt. Sie wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet dann lange, weiße, verfilzte Nadeln vom Smp. 268 bis 269°, welche löslich sind in verdünntem Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, sehr leicht löslich in heißem Eisessig, in anderen üblichen Lösungsmitteln sich aber schwer oder gar nicht lösen. Durch die Analyse und

Überführung in Cumarinkarbonsäure ergibt sich, daß das Cumarinkarbonsäureamid vorliegt. Der Schmelzpunkt ist zwar ganz erheblich höher als der in der Literatur angegebene (C. Bechert, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 27); dort handelt es sich aber um ein ganz unreines Produkt, wie aus der Beschreibung sogleich zu ersehen ist.

2. 24,5 Teile Salizylaldehyd werden mit 50,8 Teilen Malonanilid etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Schmelze färbt sich dunkelrot und es spaltet sich Anilin und Wasser ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse; nach dem Umkristallisieren erhält man lange, gelbe Nadeln vom Smp. 250°, die nach der Analyse als Cumarinkarbonsäureanilid anzusprechen sind. Das Anilid ist leicht löslich in Aceton, Essigäther, Amylalkohol, mäßig löslich in heißem Eisessig, 96 prozentigem Alkohol, Methylalkohol, Toluol, Xylol, schwer bezw. unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther, Ligroin und Wasser.

3. 12,6 Teile Salizylaldehyd werden zu 13 Teilen symm. Malondimethylamid (Ber. XVII, 134) hinzugegeben und mit 25 Teilen Alkohol zwecks guter Mischung verrührt; alsdann wird der Alkohol abdestilliert und etwa $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei

zuerst Abspaltung von Methylamin und dann von Wasser stattfindet. Hierbei färbt sich die Reaktionsmasse erst gelb, dann tief dunkelrot und erstarrt beim Abkühlen. Das so erhaltene Cumarinkarbonsäuremethylamid wird aus Alkohol umkristallisiert und mit Wasser gewaschen. Es bildet lange, feine Nadeln vom Smp. 172 bis 173° und ist in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Chloroform, Benzol und Toluol, leicht löslich.

4. Zu 28,2 Teilen Malondimethylanilid (Ber. XVII, 137) werden 12,5 Teile Salizylaldehyd hinzugefügt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten setzt man verdünnte Salzsäure hinzu, um das abgespaltene

Methylanilin in Lösung zu bringen, verdünnt mit etwas Wasser und erhält eine grünbraune, halb feste Masse, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol und Verdünnen mit Wasser in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit grünlichem Schimmer kristallisiert, die bei 139 bis 140° schmelzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cumarinkarbonsäureamiden, bestehend in dem Erhitzen von Salizylaldehyd mit Malonamid oder dessen n-Substitutionsprodukten.

No. 189252. (K. 30033.) KL. 12 o. HAARMANN & REIMER, CHEMISCHE FABRIK ZU HOLZMINDEN, G. M. B. H. IN HOLZMINDEN.

(Eingereicht von Dr. W. Krauth.)

Verfahren zur Darstellung von Cumarinkarbonsäure.

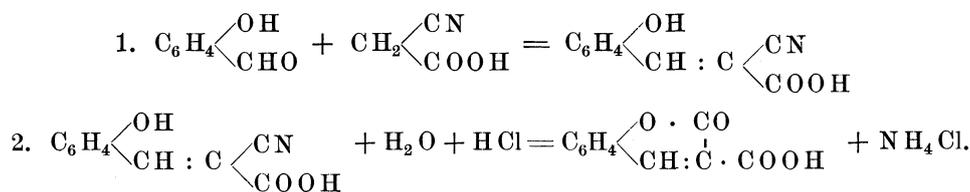
Vom 27. Juli 1905.

Ausgelegt den 24. Dezember 1906. — Erteilt den 19. August 1907.

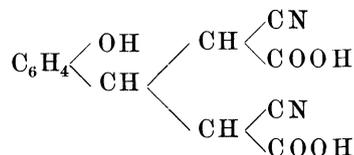
Es wurde gefunden, daß sich Salizylaldehyd mit Cyanessigsäure zu gleichen Molekülen in wäßriger Lösung und in Gegenwart von Alkali glatt und quantitativ zu o-Oxybenzyliden-cyanessigsäure kondensiert und letztere

beim Kochen mit Mineralsäuren ebenso glatt in Cumarinkarbonsäure übergeht.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Diese Kondensation des Salizylaldehydes mit der Cyanessigsäure konnte nicht ohne weiteres vorausgesehen werden, und sie unterscheidet sich wesentlich von der bereits bekannten Kondensation des Salizylaldehydes mit Cyanessigestern (J. pr. Ch. [2] 50, S. 23), wobei ein Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen Cyanessigestern zu o-Oxybenzylidenbiscyanessigestern von der Formel:



zusammentreten. Allerdings geht dieser Ester bei der Verseifung unter Abspaltung eines

Moleküls Cyanessigsäure in o-Oxybenzyliden-cyanessigsäure über, allein das abgespaltene Molekül geht für die Darstellung der Cumarinkarbonsäure verloren.

Ferner kann das vorliegende Verfahren auch nicht als eine einfache Umkehrung des aus Patentschrift 97 735 bekannten Verfahrens zur Darstellung von Cumarinkarbonsäure angesehen werden, da die dort zur Verwendung kommende Malonsäure zuvor isoliert werden muß, und hierauf ohne Lösungsmittel mit Salizylaldehyd zur Kondensation gebracht wird, während eine Kondensation der beiden Körper in wäßriger Lösung nicht oder kaum eintritt.

Beispiel:

100 Teile Chloressigsäure werden in 200 bis 300 Teilen Wasser gelöst, mit Soda oder

Pottasche neutralisiert und alsdann mit 80 Teilen gepulvertem Cyankalium oder der äquivalenten Menge Cyannatrium auf einmal versetzt. Man erwärmt bis zum Eintritt der sehr lebhaften Reaktion, nach deren Beendigung man die nunmehr die Cyanessigsäure enthaltende Lösung sich auf etwa 30 bis 35° abkühlen läßt.

Nun werden 120 Teile Salizylaldehyd, gelöst in der äquivalenten Menge wäßrigen Alkalis, zulaufen gelassen, worauf man die gelbe klare Lösung etwa 1/2 Stunde sich selbst überläßt. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Kondensation ohne weitere Wärmezufuhr vollzogen, was man daran erkennt, daß eine Probe beim Ansäuern keinen öligen Aldehyd, sondern feste gelbe o-Oxybenzylidencyanessigsäure abscheidet.

Man versetzt jetzt mit 450 bis 500 Teilen konzentrierter Salzsäure spezifisches Gewicht 1,19 und bläst sogleich Wasserdampf ein. Die gelbe voluminöse Oxybenzylidencyanessigsäure geht allmählich in Lösung, während eine sehr geringe Menge Salizylaldehyd mit den Wasser-

dämpfen übergeht. Während des weiteren Kochens beginnt dann fast plötzlich die Cumarinkarbonsäure sich in Kristallen abzuscheiden. Wenn sich die Abscheidung nicht mehr vermehrt und die zuvor orangegelbe Lösung hellgelb geworden ist, unterbricht man die Wasserdampfdestillation und läßt völlig erkalten. Die Cumarinkarbonsäure wird abgesaugt, gepreßt und zur Entfernung von Spuren anhaftender Salzsäure zweckmäßig im Vakuum getrocknet; sie ist sofort rein und zeigt den richtigen Schmelzpunkt 187 bis 188°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cumarinkarbonsäure, darin bestehend, daß man gleiche Moleküle Salizylaldehyd und Cyanessigsäure in kalter wäßriger Lösung in Gegenwart von Alkali zu o-Oxybenzylidencyanessigsäure kondensiert und diese durch Kochen mit Mineralsäuren in Cumarinkarbonsäure überführt.

No. 174496. (H. 35504.) Kl. 12q. DR. PAUL HÖRING IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Anetholoxylid und Isosafroloxyd.

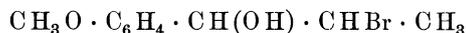
Vom 9. Juni 1905.

Erloschen Oktober 1907.

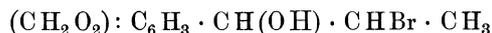
Ausgelegt den 9. April 1906. — Erteilt den 2. Juli 1905.

Die Dibromide des Isosafrols und des Anethols tauschen durch 1 bis 2-stündiges Erwärmen mit wäßriger Acetonlösung auf dem Wasserbade, zweckmäßig unter Zusatz von gekörntem Marmor zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs, das α -Bromatom leicht gegen die OH-Gruppe aus. Da die so gebildeten Oxybromide nicht kristallisieren und auch im Vakuum nicht destillierbar sind, so geschieht ihre Isolierung einfach durch Verjagen des Lösungsmittels.

Das Oxybromid des Anethols, das α -Oxy- β -bromhydroanethol



bildet ein schwach gelbliches Öl vom spez. Gewicht 1,420 bei 18°, das Oxybromid des Isosafrols, des α -Oxy- β -bromdihydroisofafrol



ist gleichfalls ein schwach gelbliches Öl; das spez. Gewicht beträgt 1,568 bei 18°.

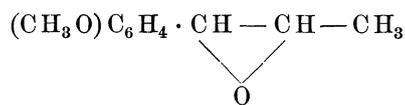
Durch 1 bis 2-stündiges Erwärmen von Isosafroldichlorid mit wäßriger Acetonlösung auf dem Wasserbad bei Gegenwart von gekörntem Marmor wird das Isosafroloxychlorid



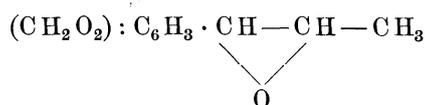
erhalten. Das Isosafroldichlorid wird dargestellt, indem in eine gut gekühlte Lösung von Isosafrol in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht Chlor eingeleitet wird. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors und des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwach gelbgefärbtes, etwas nachdunkelndes Öl, das ein spez. Gewicht von 1,31 bei 18° und einen Chlorgehalt von 28,8 pCt (berechnet 30,4 pCt) besitzt. Zur Darstellung des Oxychlorids werden 100 Teile Dichlorid mit 280 Teilen Aceton, 50 Teilen Wasser und 50 Teilen gekörntem Marmor 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das in üblicher Weise gereinigte Oxychlorid ist ebenfalls ein auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbares Öl von bräunlich gelber Farbe.

Spez. Gew. 1,28 bei 17,5°. Chlorgehalt 16,17 pCt (berechnet 16,55 pCt).

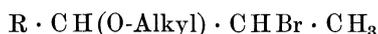
Es wurde nun gefunden, daß diese Oxyhalogenverbindungen durch Alkalieinwirkung sehr leicht Bromwasserstoff abspalten und hierbei in die zugehörigen Oxyde, das Anetholoxyd



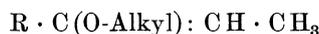
bezw. das Isosafroloxyd



übergeführt werden. Die Reaktion kann mit gleicher Leichtigkeit mit wäßrigalkoholischem Alkali wie mit Alkoholat ausgeführt werden. Sie tritt aber auch ein, wenn man metallisches Natrium auf die ätherische Lösung einwirken läßt, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung, oder beim Erhitzen mit konzentrierten wäßrigen Alkalihydroxyden. Am vorteilhaftesten wendet man jedoch wäßrigalkoholisches Alkali oder Alkalialkoholat an. Dieser Reaktionsverlauf ist ein überraschender, da die diesen Oxyverbindungen entsprechenden Alkyläther

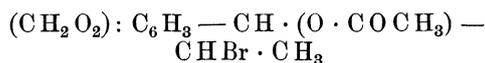


durch Einwirkung von Alkali in die ungesättigten Propenyläther



übergehen, die durch verdünnte Säuren sehr leicht wahrscheinlich unter intermediärer Bildung ungesättigter Alkohole $\text{R} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} - \text{CH}_3$ in Ketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ verwandelt werden (vergl. Pond, Erb und Ford, Journal of the Amer. chem. soc. 24, [1902], S. 330; und Ber. 29 [1896], S. 687). Die Abspaltung des β -Bromatoms aus den Oxybromiden, die viel leichter als bei den Alkyläthern stattfindet, hätte in analoger Weise unmittelbar zu den ungesättigten Alkoholen bzw. zu den α -Ketonen führen können.

Es hat sich ferner gezeigt, daß an Stelle der Oxyhalogenverbindungen auch deren Acylderivate z. B. das Acetat des Isosafroloxybromids



mit dem gleichen Erfolg der Einwirkung von Alkali unterworfen werden können. Die Acetylverbindungen entstehen mit großer

Leichtigkeit bei der Einwirkung von Alkalisalzen der Fettsäuren oder aromatischen Carbonsäuren auf die Dibromide der Propenylphenoläther.

Die Oxyde des Anethols und Isosafrols sind an sich sowie als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen wertvoll. Insbesondere zeichnen sie sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen für sich auf höhere Temperaturen oder beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren durch intramolekulare Umlagerung in die isomeren β -Ketone $\text{R} \cdot \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ übergehen.

Die neuen Körper haben einen eigenartig duftigen Geruch und sollen verwendet werden als Riechstoffe und als Zusätze zu Riechstoffen, als therapeutische Mittel und als Zusätze zu therapeutischen Mitteln, z. B. Salben und Ölen gegen Ausschläge, sowie als Ausgangsmaterial zur Darstellung von anderen chemischen Präparaten.

Beispiel 1.

24,5 g Anetholoxymbromid werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung 6 g Kaliumhydroxyd, gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Es beginnt rasch eine reichliche Abscheidung von Bromkalium, die man durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende führt. Der Alkohol wird nun größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl nach der üblichen Isolierung und Reinigung im Vakuum destilliert. Es geht bei 11 mm Druck von 130 bis 138° über und zeigt bei der Rektifikation fast konstant den

$$K_{p11} = 132^\circ \cdot D_{17}^\circ = 1,0637.$$

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt bei etwa 190 bis 210° unter spontaner Wärmebildung Umlagerung in das Keton



ein, das bei 267 bis 269° oder bei 12 mm bei 136 bis 138° unzersetzt destilliert. Dichte des Ketons $D_{17}^\circ = 1,0707$.

Beispiel 2.

9 g Natriumhydroxyd werden in 10 g Wasser gelöst, 30 g Alkohol und dann eine Lösung von 30,4 g Acetylverbindung des Anetholoxymbromids in 30 g Alkohol hinzugefügt. Der Reaktionsverlauf und die Gewinnung des Anetholoxys vollzieht sich weiter genau wie im Beispiel 1 angegeben ist.

Zur Darstellung der Acetylverbindung werden 10 Teile Anetholbromid mit 15 Teilen

Eisessig und 2,5 Teilen Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Bromnatriumabscheidung gießt man in Wasser und gewinnt in üblicher Weise die Acetylverbindung als rötlichbraunes Öl vom spez. Gewicht 1,250 bei 18°.

Beispiel 3.

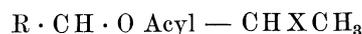
21,4 g Isosafroloxychlorid werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g Natrium in Alkohol versetzt. Es tritt alsbald Abscheidung von Chlornatrium auf, die durch 1/2 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beendet wird. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie in Beispiel 1. Das Isosafroloxyd ist ein farbloses Öl von angenehmerem bedeutend feinerem Geruch als das Isosafrol selbst. Es siedet im Vakuum bei 12 mm von 149 bis 151° $D_{17}^0 = 1,2128$. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wandelt sich das Isosafroloxyd bei etwa 200 bis 220° unter gleichzeitiger starker Wärmeentwicklung in das Isosafrolaceton

($C_6H_2O_2$): $C_6H_3 \cdot CH_2 - CO - CH_3$ um, das $K_{P760} = 283$ bis 284^0 und $K_{P10\text{ mm}} = 149$ bis 151^0 besitzt.

Seine Dichte ist $D_{17} = 1,2017$.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Anetholoxyd und Isosafroloxyd, darin bestehend, daß man die Oxyhalogenverbindungen des Anethols bezw. des Isosafrols von der Formel $R \cdot CHOH - CHX - CH_3$ (worin R den Rest $CH_3O \cdot C_6H_4 -$ bezw. $[CH_2O_2]: C_6H_3 -$ und X Halogen bedeutet) oder deren Säureester



(worin Acyl einen aliphatischen oder aromatischen Karbonsäurerest bedeutet) der Einwirkung von Alkali unterwirft.

Vergl. die ausführlichen Angaben von P. Hoering Ber. 38, 3477.

No. 179948. (F. 20697.) Kl. 12 o. FRANZ FRITZSCHE & CO. IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolalkali.

Vom 27. September 1905.

Ausgelegt den 3. September 1906. — Erteilt den 26. November 1906.

Bisher waren Verfahren bekannt, welche die Umlagerung des Eugenols in Isoeugenol mit überschüssigem Alkali in alkoholischer Lösung oder wäßriger Schmelze erzielten. Beide Verfahren erwiesen sich im gesteigerten Wettbewerb als ungenügend ökonomisch. Das erstgenannte wegen der unvermeidlichen Alkoholverluste und wegen der großen Menge des benötigten festen Alkalis; das letztgenannte ebenfalls wegen der großen Menge des Alkalis oder der Alkalilauge und weil man nur unvollkommen umlagert, wenn man niedrige Temperaturen wählt, was auch der Fall ist, wenn man die in Liebigs Annalen 104, Seite 203, Mitte befindliche Angabe über Zersetzung von Eugenolalkalium bei 100° berücksichtigt. Wählt man dagegen höhere Temperaturen, so wird zwar eine vollkommenere Umlagerung erzielt, aber es entstehen Substanzverluste durch Polymerisation und Oxydation.

Es ist nun gefunden worden, daß es bei der Umlagerung gar nicht auf überschüssiges Alkali ankommt, vielmehr nur auf eine zweckmäßige Erhitzung von Eugenolalkali bei Luftabschluß, verbunden mit passender Wasser-

entziehung, und daß alle Nachteile der bisher bekannten Verfahren vermieden werden und ein vollkommenes Isoeugenol erzielt wird, wenn man scharf getrocknetes Eugenolalkalium einfach einem Back- oder Röstprozeß bei etwa 190 bis 220° unterwirft.

Beispiel.

Nachdem das auf bekannte Weise dargestellte Eugenolalkalium zuerst bei niedriger, dann bei höherer Temperatur wasserfrei gemacht ist, stellt es eine schuppig kristallene Masse dar.

Diese wird in einem geschlossenen Kessel, unter Vakuum oder im Strom eines indifferenten Gases, z. B. Leuchtgas, bei 190 bis 220° gebacken oder in einem kaffeetrommelartigen Apparate unter denselben Verhältnissen geröstet.

Das fertige Isoeugenolalkalium stellt eine weiße, poröse Masse dar, die sich an der Luft schnell färbt und sich schnell in Wasser löst.

Aus der Lösung wird auf bekannte Weise das Isoeugenol mit Säuren ausgefällt.

Patent-Anspruch:
 Verfahren zur Darstellung von Isoeugenol aus Eugenolkali, dadurch gekennzeichnet, daß man Eugenolkalium ohne Zusatz von Lösungsmitteln oder freiem Alkali bei Luftabschluß auf etwa 200° erhitzt.

No. 162822. (F. 18136.) KL. 12 o. FRANZ FRITZSCHE & CO. IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin.

Vom 30. Oktober 1903.

Ausgelegt den 13. April 1904. — Erteilt den 10. Juli 1905.

Einer wissenschaftlichen Veröffentlichung zufolge gibt Heliotropin mit 1 prozentiger Salzsäure beim Erhitzen auf 200° unter Abscheidung von Kohle Protokatechualdehyd.

Bei 14 Atm., also bei etwa 195 bis 200°, tritt zwar Verkohlung des Heliotropins ein, es ist aber keine gewerblich verwertbare, sondern nur eine spurenweise und unvollkommene Gewinnung von Protokatechualdehyd möglich.

Es wurde nun gefunden, daß verdünnte Säuren, die auch durch Lösungen von sauren Salzen, wie Bisulfate oder Chloride von Schwermetallen, ersetzt werden können, bei 12 Atm., also bei etwa 185 bis 190° und niedrigerem Druck bezw. niedrigeren Temperaturen, die Zerlegung des Heliotropins in Protokatechualdehyd und Formaldehyd bezw. Methylalkohol in glatter Weise bewirken, so daß eine nahezu quantitative Ausbeute an Protokatechualdehyd erzielt wird.

Zur Ausführung des darauf gegründeten Verfahrens erhitzt man beispielsweise das Heliotropin mit 1 prozentiger Salzsäure unter Umrühren, ohne 12 Atm. oder 190° zu überschreiten.

Beispiel 2.

40 Teile Heliotropin, 800 Teile Wasser, 20 Teile Salzsäure werden 3 1/2 Stunde bei 5 Atm. (150°) erhitzt und geben 20 Teile

Protokatechualdehyd und 17,2 Teile Heliotropin zurück.

Zum Trennen des Protokatechualdehyds benutzt man entweder die große Flüchtigkeit des Heliotropins, indem man von der Reaktionsmasse nach der Neutralisation das Heliotropin abläßt und den Protokatechualdehyd durch Eindampfen gewinnt.

Oder man alkalisiert die Reaktionsmasse, extrahiert mit Äther das Heliotropin und nach dem Ansäuern endlich den Protokatechualdehyd.

Oder der Protokatechualdehyd wird nach Neutralisation durch Bleisalze gefällt und aus der Fällung, z. B. durch Schwefelwasserstoff, in Freiheit gesetzt und schließlich durch Eindampfen aus der wäßrigen Lösung gewonnen.

Der so gewonnene Protokatechualdehyd soll als billiges Ausgangsmaterial für Vanillin dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin durch Erhitzen mit wäßrigen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die verdünnten wäßrigen Säuren einwirken läßt, ohne 12 Atm. oder 190° C zu überschreiten.

A. P. 804682 vom 18. August 1904, Sommer (Fr. Fritzsche & Co.)

No. 166358. (F. 18641.) KL. 12 o. FRANZ FRITZSCHE & CO. IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin.

Zusatz zum Patente 162822 vom 30. Oktober 1903.

Vom 11. März 1904.

Ausgelegt den 3. August 1905. — Erteilt den 30. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß bei dem Verfahren des Patents 162822 Lösungsmittel die Überführung des Heliotropins in Protokatechualdehyd begünstigen, indem sie gestatten,

die schon bei dem Verfahren des Hauptpatents nahezu quantitative Aufspaltung in einer Operation weiterzutreiben, ohne daß sich störende Nebenprodukte bilden.

Beispiel 1.

Bei dem in der Beschreibung zum Hauptpatent angegebenen Beispiel fügt man das 2 1/2 fache des angewendeten Heliotropins an Toluol zu und erhitzt unter Umrühren so wie dort angegeben.

Als besonders günstige Ausführungsform ist die Benutzung von sauren schwefligsauren Salzen gefunden worden, wobei die Auflösung schon durch Wasser bewirkt wird.

Beispiel 2.

10 kg Heliotropin werden mit 140 l Wasser und 14 kg Natriumbisulfit im Autoklaven erhitzt, wie es im Hauptpatente angegeben ist.

Bei der Ausführung des vorliegenden Verfahrens ist zu berücksichtigen, daß ein Lösungsmittel von sehr niedrigem Siedepunkt sich natürlich nicht eignet, da dann die wäßrige Umlagerungsfähigkeit nicht auf eine Temperatur

von 185 bis 190° gebracht werden kann, ohne daß der Druck viel höher steigt als bis 12 Atm.

Patent-Ansprüche:

1. Ausführungsform des durch Patent 162822 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren die Spaltung des Heliotropins in Gegenwart von solchen Stoffen ausführt, welche Lösungsmittel für Heliotropin sind.
2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel wäßrige Lösungen von Bisulfiten verwendet, welche ohne Zusatz von Säuren auf Heliotropin spaltend wirken.

Fr. P. 344837 vom 16. Juli 1904.

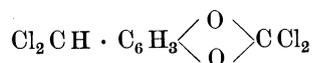
No. 165727. (Sch. 22759.) KL. 12 o. SCHIMMEL & CO. IN MILTITZ-LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid.

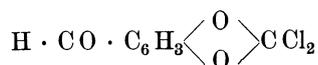
Vom 18. Oktober 1904.

Ausgelegt den 20. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Bisher wurde Protokatechualdehyd aus seinem Methylenäther, dem Piperonal, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Einschlußrohr auf etwa 200° (Liebig's Annalen 168, 97) oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (3 Moleküle) auf Piperonal (1 Molekül), (Liebig's Annalen 159, 148) dargestellt. Das hierbei zunächst entstehende Dichlorpiperonalchlorid



zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Salzsäure und Dichlorpiperonal



und diese bei längerem Kochen mit Wasser in Protokatechualdehyd

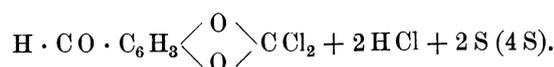
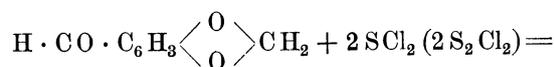


Salzsäure und Kohlensäure.

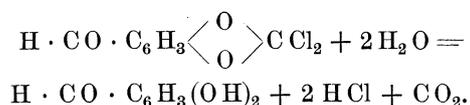
Das zuerst genannte Verfahren liefert eine Ausbeute von nur wenig mehr als 1 pCt der

Theorie; das zuletzt beschriebene ist infolge der dabei nötigen Menge Phosphorpentachlorid unwirtschaftlich.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich die Halogenverbindungen des Schwefels, namentlich die Chlorverbindungen, wie z. B. Einfachchlorschwefel S_2Cl_2 , und Zweifachchlorschwefel S Cl_2 , besonders zur Überführung von Piperonal in Halogenverbindungen eignen. Die Einwirkung von Schwefelhalogenverbindungen auf Piperonal verläuft abweichend von derjenigen des Phosphorpentachlorids. Im Gegensatz zu der Einwirkung des Phosphorpentachlorids wird nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe halogenisiert. Die Reaktion kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



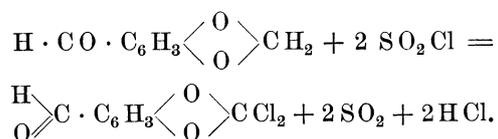
Beim Kochen mit Wasser zerfällt der entstandene gechlorte Methylenäther, das Dichlorpiperonal, in Protokatechualdehyd, Salzsäure und Kohlensäure.



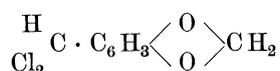
Es ist nicht nötig, fertig gebildeten Chlorschwefel zu verwenden, sondern man kann auch den Halogenschwefel während der Einwirkung auf Piperonal entstehen lassen. Beispielsweise kann man in ein Gemisch von Piperonal mit Schwefel, auf etwa 130° erhitzt, Chlor einleiten bis zur Beendigung der Reaktion und darauf wie oben das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Wasser zersetzen. Oder man kann in ein auf etwa 130° erhitztes Gemisch von Piperonal und Schwefel Brom eintropfen lassen oder in das Gemisch Bromdampf einleiten und dann durch Kochen mit Wasser zersetzen.

An Stelle der Halogenverbindungen des Schwefels ist auch Schwefelsäurechlorid (Sulfurylchlorid) verwendbar.

Es chloriert ebenso wie die Halogenschwefelverbindungen nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe im Sinne folgender Gleichung:



Mit gleichem Erfolge wie Piperonal kann auch Piperonalchlorid



nach den oben angegebenen Methoden in Dichlorpiperonalchlorid verwandelt und dieses in der bekannten Weise in Protokatechualdehyd, Salzsäure und Kohlensäure gespalten werden.

Unterschiedlich von dem in Liebigs Annalen 159, 144 ff. beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Protokatechualdehyds wird hier zur Erzeugung des Dichlorpiperonalchlorids aus Piperonalchlorid, Halogenschwefel oder Halogenschwefelsäure verwendet. Es entstehen hierbei keine schwefelhaltigen organischen Verbindungen und außer der fast quantitativen Ausbeute bei Anwendung billiger Chlorierungsmittel liegt der Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber dem in den Annalen 159, 144 ff. beschriebenen darin, daß bei Anwendung von Halogenschwefel oder Halogenschwefelsäure als Nebenprodukte Schwefel und Schwefeldioxyd entstehen, die der weiteren Aufarbeitung nicht hinderlich sind, während sich bei Anwendung von Phosphorpentachlorid Phosphortrichlorid bildet, das vor der Behandlung des Reaktionsproduktes mit

Wasser erst durch Destillation oder auf anderem Wege entfernt werden muß.

Beispiel 1.

15,4 kg Piperonal werden mit 26,8 kg Einfachchlorschwefel auf etwa 130° erhitzt. Sobald die anfangs ziemlich lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei ein regelmäßiger Kohlensäurestrom entweicht. Nach Beendigung der Reaktion wird vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und der Protokatechualdehyd der wäßrigen Lösung mit Äther entzogen.

Beispiel 2.

15,4 kg Piperonal werden mit 26,8 kg Sulfurylchlorid auf etwa 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion, die ziemlich stürmisch verläuft, wird das Produkt mit Wasser gekocht und nach dem Erkalten der Protokatechualdehyd ausgeäthert.

Beispiel 3.

22,2 kg Piperonalchlorid werden mit 20,4 kg Zweifachchlorschwefel wie im Beispiel 1 behandelt, jedoch unter Zusatz von 8 kg Toluol. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird das Toluol mit Wasserdampf abgeblasen und der Protokatechualdehyd wie oben isoliert.

Beispiel 4.

In ein auf etwa 130° erhitztes Gemisch von 15,4 kg Piperonal und etwa 5 kg Schwefel werden allmählich 14 kg Chlor eingeleitet. Darauf wird das Gemisch noch so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist, und das Reaktionsprodukt wie bei den obigen Versuchen weiter verarbeitet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man Piperonal oder Piperonalchlorid mit fertig gebildeten oder entstehenden Halogenverbindungen des Schwefels oder mit Sulfurylchlorid mit oder ohne Lösungsmitteln behandelt und den entstehenden gechlorten Methylenäther des Piperonals oder Piperonalchlorids in bekannter Weise durch Kochen mit Wasser in Protokatechualdehyd überführt.

E. P. 18992 vom 20. November 1905 (Konvention vom 17. Oktober 1904). Fr. P. 357633 vom 9. September 1905.

No. 190788. (P. 18466.) KL. 12 o. DR. HERMANN PAULY IN WÜRZBURG.

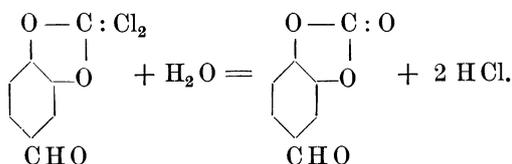
Verfahren zur Darstellung des zyklischen Kohlensäureesters vom Protokatechualdehyd.

Vom 8. Mai 1906.

Ausgelegt den 21. Mai 1907. — Erteilt den 23. September 1907.

Nach dem Vorgange von Fittig und Remsen (Ann. d. Chemie 159, 144) kann man bekanntlich Piperonal in der Weise in Protokatechualdehyd überführen, daß man zunächst durch geeignete Chlorierung die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe im Piperonal durch zwei Chloratome ersetzt und dann das so entstandene Produkt mit Wasser behandelt. Hierdurch wird unter Zerfall der Dichlormethylengruppe in 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Kohlensäure der Dioxyaldehyd in Freiheit gesetzt.

Es wird nun offenbar bei der letztgenannten Umsetzung eine Zwischenstufe übersprungen, indem an der Reaktion gleich 2 Mol. Wasser beteiligt sind, während anzunehmen ist, daß zunächst unter dem Einflusse von nur 1 Mol. Wasser ein Austausch der beiden Methylenchloratome gegen ein Atom Sauerstoff erfolgt unter Erzeugung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protokatechualdehyd:



Der Prozeß kann allerdings unter Verwendung von Wasser in der gewöhnlichen Form nicht in der Mittelphase fixiert werden, weil das entstehende Karbonat sofort der Verseifung verfällt; wohl aber gelingt dies wenn man das Dichlorpiperonal mit solchen Substanzen behandelt, die erst im Verlaufe der Reaktion 1 Mol. Wasser zur Umsetzung hergeben.

Diesen Zweck erfüllen verschiedene Substanzen, namentlich entwässerte Ameisensäure und Oxalsäure sowie Bernsteinsäure.

Das Protokatechualdehydkarbonat ähnelt in bezug auf die Umsetzungen seiner CO₂-Gruppe dem Karbonat des Brenzkatechins (Ann.

d. Chemie 300. 142); es soll zur Gewinnung von Riechstoffen und pharmazeutischen Produkten verwandt werden.

Beispiel.

2 kg gut getrocknetes Dichlorpiperonal werden mit 1 kg wasserfreier Oxalsäure innig gemischt und auf 120 bis 130° erhitzt, was eine allmähliche Verflüssigung der Masse unter Entwicklung eines Gasgemisches, bestehend aus 2 Teilen Chlorwasserstoff und je einem Teil Kohlensäure und Kohlenoxyd, zur Folge hat. Nach Beendigung der Reaktion kann man entweder das entstandene Karbonat aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. Toluol, kristallisieren oder es durch Destillation im Vakuum reinigen.

Protokatechualdehydkarbonat bildet farblose, trikline Kristalle, die bei 122° schmelzen. Es siedet unter einem Druck von 13 mm unzersetzt bei 160°, unter Luftdruck bei 289° (unkorr.). Es ist schwer löslich in Wasser und Äther, kaltem Benzol und Toluol, leicht in siedendem Toluol, Aceton und Alkoholen.

Verwendet man an Stelle von Oxalsäure Ameisensäure, so genügt schon eine Temperatur von 80 bis 90°, während die Umsetzung mit Bernsteinsäure erst bei 160 bis 170° erfolgt. Im ersteren Falle wird Kohlenoxyd im letzteren Bernsteinsäureanhydrid nebenher gebildet außer Chlorwasserstoff.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protokatechualdehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlorpiperonal mit wasserfreien Säuren behandelt, die durch Anhydrisierung oder Zersetzung Wasser abgeben.

Vergl. H. Pauly (und K. Neukam) Ber. 40, 3096, 3488.

No. 193543. (P. 19428.) KL. 12 o. DR. HERMANN PAULY IN WÜRZBURG.

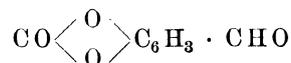
Verfahren zur Darstellung des zyklischen Kohlensäureesters vom Protokatechualdehyd.

Zusatz zum Patente 190788 vom 8. Mai 1906.

Vom 13. September 1906.

Ausgelegt den 16. September 1907. — Erteilt den 2. Dezember 1907.

Durch das Hauptpatent wird ein Verfahren zur Darstellung des Protokatechualdehydkarbonates von der Formel:



geschützt.

Es besteht darin, daß man Dichlorpiperonal mit solchen wasserfreien Säuren behandelt, die durch Anhydrierung oder Zersetzung Wasser abspalten.

Es wurde nun gefunden, daß der gewünschte Effekt auch durch konzentrierte Schwefelsäure erzielt werden kann.

Es ist hierbei belanglos, ob eine vollkommen wasserfreie Schwefelsäure oder eine nur hochprozentige, wie die sogenannte „konzentrierte“ Säure des Handels zur Verwendung gelangt.

Beispiel:

1 kg Dichlorpiperonal wird bei gewöhnlicher Temperatur portionsweise in 2¹/₂ bis 3 kg reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei es unter Entwicklung von Chlor-

wasserstoff sich mit braungelber Farbe auflöst. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Lösung auf 5 bis 10 kg zerkleinertes Eis, wobei sich das entstandene Protokatechualdehydkarbonat in Form eines Kristallbreies abscheidet.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 190788 geschützten Verfahrens zur Darstellung des zyklischen Kohlensäureesters vom Protokatechualdehyd, darin bestehend, daß man Dichlorpiperonal nicht mit den gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden wasserfreien Säuren, die durch Anhydrierung oder Zersetzung Wasser abgeben, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

No. 189037. (R. 23459.) KL. 12 o. DR. A. ROESLER IN DORNACH I. E.

Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajakol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink.

Vom 24. Oktober 1906.

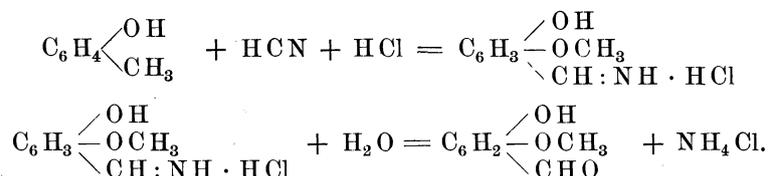
Ausgelegt den 22. April 1907. — Erteilt den 17. Juli 1907.

Die Wirkung der Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf aromatische Phenole und Phenoläther zur Herstellung von Oxyaldehyden wird dadurch ungemein verstärkt, daß man die beiden Säuren nicht direkt auf das in Lösung befindliche Phenol zur Einwirkung bringt, sondern zuvor das gelöste Phenol von Infusorien-erde aufsaugen läßt und nun mit Blausäure und Salzsäure behandelt.

Die Anlagerung von Blausäure und Salzsäure vollzieht sich binnen 48 Stunden. Bedingung hierzu ist, daß der aromatische Körper flüssig oder gelöst sei, da nur in diesen Fällen die Wirkung der starken Oberflächenspannung in den Kapillaren der Diatomeenporen, die auch wechselseitige Diffusion durch die feinsten Röhrchen und Räume bewirken, zur Geltung kommen kann (vergl. Patentschrift 71556, Darstellung aromatischer Sulfosäuren in Gegenwart von Infusorienerde).

Während sonst die Anlagerung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure an Phenole und Phenoläther nach den beschriebenen Methoden (Gattermann, Ber. d. deutschen chem. Ges. 31, 1149, 1765, Ber. 32, 278) unter Bildung einer salzsauren Aldimidverbindung sich vollzieht und speziell beim Guajakol nicht gelingt, wird geradezu die Reaktion durch Kieselguhr, am besten in Gegenwart von Chlorzink, Chloraluminium oder anderen Metallsalzchloriden ungemein befördert. Die salzsaure Aldimidverbindung spaltet bekanntlich in Gegenwart von Wasser glatt Oxyaldehyd ab und die erzielten Ausbeuten an Vanillin sind derart, daß die Reaktion als eine technisch durchführbare bezeichnet werden kann.

Der Chemismus der Reaktion mag durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Ausführungsbeispiel.

25 kg Infusorienerde werden mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 25 kg Chlorzink,

zu einem dicken Brei angeteigt, getrocknet und bei nicht zu hoher Temperatur ausgeglüht.

Nach dem Pulverisieren der Masse wird

ihr eine Lösung von 5 kg Guajakol, 3 kg Cyanwasserstoffsäure und 50 kg Benzol zugegeben und die ganze Mischung durch Rühren verarbeitet, so daß die Absorption durch die Infusorienerde gleichmäßig vor sich geht.

Indifferente Lösungsmittel wie Äther, Chloroform, Essigäther, Tetrachlorkohlenstoff scheinen den Verlauf der Reaktion mehr oder weniger zu beeinträchtigen.

In die Masse leitet man nun während einiger Stunden und unter ständigem Rühren bis zur Sättigung langsam trockenes Salzsäuregas ein. Nach 48 Stunden hat sich das Reaktionsgemisch rötlich gefärbt. Zur Beschleunigung der Reaktion kann auch etwas erwärmt werden, wobei das Gefäß wegen entweichender Blausäure geschlossen wird.

Man trägt nun die ganze Masse in 100 bis 150 l kochendes Wasser ein, filtriert die Kieselguhr ab, zieht das gebildete Vanillin

nebst unverändertem Guajakol mit Äther aus und trennt diese beiden, wie bekannt, durch die Bisulfitverbindung des Vanillins.

Das erhaltene Vanillin wird am besten aus siedendem Ligroin umkristallisiert und zeigt den Schmelzpunkt von 80 bis 81° C.

Die Ausbeuten betragen bei gut geleiteter Operation bis zu 70 pCt der angewandten Menge Guajakol.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajakol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von Infusorienerde durchführt.

Vergl. Einleitung S. 1247.

No. 192565. (S. 23274.) KL. 12 o. EDWARD CHARLES SPURGE IN NEW-YORK.

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5 durch Oxydation mit Ozon.

Vom 26. August 1906.

Ausgelegt den 29. Juli 1907. — Erteilt den 21. Oktober 1907.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verbesserung des in der britischen Patentschrift 6596 vom Jahre 1895 beschriebenen Verfahrens von Otto und Verley der Oxydation von aromatischen Verbindungen, welche die Seitenkette C_3H_5 besitzen, zu Aldehyden mittelst Ozon. Bei dem bekannten Verfahren werden die Verbindungen mit Wasser gemischt und einem Strom von ozonhaltiger Luft ausgesetzt, bis man annimmt, daß die Oxydation hinreichend weit fortgeschritten ist.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Verbesserung dieses Verfahrens bezieht sich vorwiegend auf Isoeugenol. Sie besteht darin, daß die Oxydation in einer Lösung eines sauren schwefligsauren Salzes, vorzugsweise von saurem schwefligsauren Natron, vorgenommen wird.

Bei der Durchführung der Oxydation nach den bekannten Verfahren entsteht bei Anwendung des Isoeugenols eine beträchtliche Menge von harzigen Nebenprodukten, und diese verdicken mit dem hergestellten Vanillin die zu oxydierende Masse und bringen diese in einem für die Einwirkung des Ozons ungünstigen Zustand.

Durch die Verwendung einer Bisulfitlösung in richtigem Verhältnis und Konzentration verbindet sich bei fortschreitender Oxydation ein Teil des hergestellten Vanillins mit

Friedlaender. VIII.

dem Bisulfit und bildet eine in der Bisulfitlösung lösliche Verbindung und wird hierdurch der Oxydationsmasse entzogen; außerdem wird ein Teil des Bisulfites in Sulfat umgewandelt, daß sich in fein verteiltem Zustande niederschlägt. Dieser Niederschlag befördert die Verteilung des Isoeugenols und unterstützt das eine Emulsion bewirkende Verhalten der Vanillin-Bisulfitverbindung. Das Ergebnis ist eine dicke Emulsion, in der das Isoeugenol in fein verteiltem Zustande enthalten ist, der für die Einwirkung des Ozons besonders günstig ist. Die Entstehung von Harz wird erheblich herabgemindert.

Als Ausführungsbeispiel mögen die folgenden Angaben dienen: Isoeugenol 75 kg, Lösung von saurem schwefligsauren Natron (36° Bé.) 50 kg, Wasser 50 kg.

Diese Mischung wird in einem geeigneten Behälter einem Strom von ozonhaltiger Luft ausgesetzt.

Während der Oxydation wird stündlich eine Lösung von saurem schwefligsauren Natron zugesetzt, um das durch den Strom der ozonhaltigen Luft abgeführte Wasser zu ersetzen und beständig einen Überschuß an saurem schwefligsaurem Natron zu erhalten.

Die Einwirkung des Ozons auf das Bisulfit ist tatsächlich sehr gering. Wiederholte Versuche haben ergeben, daß das Isoeugenol eine

so hohe Affinität zum Ozon besitzt, daß, wenn der Überschuß von Bisulfit im Verhältnis zum Isoeugenol nicht zu hoch ist, ein merklicher Ozonverlust bei Anwesenheit von Bisulfit nicht eintritt.

Die Verhältnisse und die Konzentration der schwefligsauren Lösung können geändert werden.

Aus dem entstehenden Produkt kann das Vanillin in der bei Aldehyden üblichen Weise isoliert werden.

Die Verwendung eines schwefligsauren Salzes bei der Oxydation von Isosafrol und Anethol ist gleichzeitig vorteilhaft; da aber die schwefligsaure Verbindung der entstehenden Aldehyde (Heliotropin, Piperonal) und Aubepin (Anisal) viel weniger löslich in Wasser ist als

das schwefligsaure Vanillin, muß die Menge des verwendeten Wassers größer sein, um ein Verdicken der Oxydationsmasse zu vermeiden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5 durch Oxydation mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Gegenwart einer wäßrigen Bisulfitverbindung durchführt.

Fr. P. 369599 vom 10. September 1906. E. P. 21814 vom 26. Oktober 1906. A. P. 829300 vom 21. November 1905. Vergl. D. R. P. 97620, B. IV S. 1280.

No. 183855. (S. 20954.) KL. 12 o. HAARMANN & REIMER, CHEMISCHE FABRIK ZU HOLZMINDEN, G. M. B. H. IN HOLZMINDEN.

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon.

Vom 6. April 1905.

Ausgelegt den 20. Dezember 1906. — Erteilt den 11. März 1907.

Pseudojonon wird bekanntlich durch Einwirkung von Säuren in Jonon übergeführt. Wenn nun auch in dem französischen Patent 345764 gezeigt worden ist, daß man Dimethylsulfat an Stelle von Säuren bei gewissen Reaktionen als Kondensationsmittel verwenden kann, so hat sich bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Pseudojonon doch neben der Säurewirkung eine ganz eigenartige Wirkung ergeben. Diese besteht offenbar zunächst in einer Anlagerung des Dimethylsulfates an das Pseudojonon. Durch Destillation des entstehenden Zwischenproduktes mit Wasserdampf wird dieses alsdann zersetzt. Dabei bildet sich eine Mischung verschiedener Verbindungen, von denen Jonon und ein neues methyliertes Jonon isoliert werden konnten. Daneben entstehen aber auch andere Ketone und wahrscheinlich Verbindungen mit oxydartig oder ätherartig gebundenem Sauerstoffatom, deren Isolierung im reinen Zustande bisher nicht gelungen ist. Man kann das aus Pseudojonon und Dimethylsulfat entstehende Additionsprodukt auch durch Schütteln mit alkalischen Agentien, z. B. mit Natronlauge, zersetzen. In diesem Falle wird ein großer Teil des Pseudojonons regeneriert, dem aber die bei der Wasserdampfdestillation entstehenden Umwandlungsprodukte oder ähnliche Stoffe, z. B. Methylpseudojonon, beigemischt sind. Man kann diese durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung vom Pseudojonon trennen. Man verfährt aber besser so, daß man das erhaltene Gemisch, wie Pseudojonon mit konzen-

trierten Säuren, z. B. mit Phosphorsäure nach dem Verfahren der Patentschrift 129027 behandelt. Man erhält dann ganz ähnliche Riechstoffgemische wie bei der direkten Zersetzung des Pseudojonon-Dimethylsulfats mit Wasserdampf.

Beispiel:

Pseudojonon wird in die fünffache Menge Dimethylsulfat eingetragen und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen. Die Reaktion tritt bereits nach kurzer Zeit ein. Es ist aber zur Vollendung vorteilhaft, die Masse 10 bis 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen und sie dann nach einer Stunde auf 40° zu erwärmen. Das Reaktionsprodukt wird am besten direkt mit Wasserdampf übergetrieben, wobei das zuerst übergehende Dimethylsulfat gesondert aufzufangen ist. Das darauf destillierende Öl wird mit Natronlauge gut durchgeschüttelt und im Vakuum rektifiziert. Es wird die unter 12 mm Druck zwischen 105° und 135° übergehende Fraktion gesondert aufgefangan:

Spez. Gew. bei $20^{\circ} = 0,9464$,

Refr. $n_D = 1,5265$.

Durch Kochen des Öles mit schwachsaurer Bisulfitlösung läßt sich das in dem Öl vorhandene Jonon (meist α -Jonon) in Lösung bringen. Dieser Lösung werden die übrigen

Reaktionsprodukte mit Äther entzogen. Diese vom Jonon befreiten Produkte zeigen folgende Eigenschaften:

Sp. 12 mm 15 bis 135°, Spez. Gew. bei 20° = 0,945, Refr. $n_D = 1,5150$.

Diese Stoffe sind sowohl für sich wie in der ursprünglichen Mischung mit Jonon als Riechstoffe verwertbar. Sie bestehen zum Teil aus Ketonen, zum Teil aber aus Stoffen, welche sich nicht mit Ketonreagentien, z. B. mit Semicarbazid verbinden, trotzdem aber sauerstoffhaltig sind. Die aus den Semicarbazonen wieder abgeschiedenen Ketone, die in Bisulfatlösung zum Unterschied von Jonon nicht löslich sind, zeigten folgende Eigenschaften:

Sp. 12 mm 120 bis 128°, Spez. Gew. bei 20° = 0,940, Refr. $n_D = 1,491$ bis 1,494.

Aus dem Gemisch der Semicarbazone konnte eines vom Fp. 182 bis 183° isoliert werden, dessen Analyse auf die Zusammensetzung $C_{13}H_{21}N_3O$ schließen läßt. Daneben scheint unter den Ketonen ein neues Methyljonon vorhanden zu sein.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen aus Pseudojonon, darin bestehend, daß Pseudojonon mit Dimethylsulfat behandelt und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert wird.

No. 164366. (K. 27218.) KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 19. Juni 1905. — Erteilt den 11. September 1905.

Es ist bekannt, daß Pseudojonon sich mit Alkalibisulfiten verbindet (vergl. Berichte d. D. chem. Ges. 31, 842), und daß aus dieser Verbindung Pseudojonon oder Jonon durch Alkalien oder durch Schwefelsäure abgeschieden wird.

Es wurde gefunden, daß Lösungen des Pseudojonons und seiner Homologen in wäßriger, schwefliger Säure oder in deren sauren Salzen nach Zusatz saurer Mittel allmählich in die Hydrate der Schwefligsäureverbindungen übergehen, die alsdann durch alkalische Mittel in Sulfid und das Hydrat des Pseudojonons oder seiner Homologen gespalten werden. Dabei nimmt eine der Doppelbindungen, an welche keine Addition von schwefliger Säure stattfand, die Bestandteile des Wassers auf.

Beispielsweise wird die Bisulfidverbindung des Pseudojonons durch Behandeln mit sauren Mitteln umgewandelt in das in Wasser lösliche Hydrat der Pseudojononhydrosulfosäure, welches beim darauffolgenden Behandeln mit alkalischen Mitteln ein dickflüssiges, schwach riechendes Hydrat des Pseudojonons abscheidet, das um 180° bei 15 mm Druck siedet, und dessen Semicarbazon bei ungefähr 130° schmilzt. Beim öfteren Destillieren, selbst im Vakuum, findet allmählich teilweise Zersetzung des Öles unter Erniedrigung des Siedepunktes statt. Der Körper ist anscheinend isomer mit dem von Coulin nach einem anderen Verfahren erhaltenen Pseudojononhydrat (vergl. die deutsche Patentschrift 143724).

Die beschriebene Verbindung kann auch erhalten werden, wenn man zunächst gemäß der Patentschrift 122466 citralhydrosulfosaure Salze mit Aceton kondensiert und die entstandenen pseudojononhydrosulfosauren Salze der Reihe nach mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt.

Zur Darstellung des Hydrates aus Pseudojonon werden beispielsweise 10 Teile Pseudojonon mit 19 Teilen Natriumbisulfidlauge und dem gleichen Gewicht Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten läßt man zweckmäßig unter Kühlung ungefähr 15 Teile einer etwa 25 prozentigen Schwefelsäure — oder die äquivalenten Mengen anderer saurer Mittel, wie Salzsäure, Oxalsäure, Alkalibisulfat usw. — einfließen und versetzt nach mehrtägigem zur Hydratisierung erforderlichen Stehenlassen bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß konzentrierter, etwa 30 prozentiger Natronlauge oder mit Kalilauge oder Barythydrat. Das hierbei sich abscheidende dickflüssige Pseudojononhydrat geht von 170 bis 190° bei 12 mm Druck über.

In ganz der gleichen Weise entsteht aus dem aus Methyläthylketon und Citral erhältlichen Methylpseudojonon das Methylpseudojononhydrat als dickflüssiges Öl, das um 190° bei 15 mm Druck siedet.

Die Produkte sollen zur Herstellung von Riechstoffen dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Hydraten des Pseudojonons und seiner Homologen, darin bestehend, daß man Pseudojonon oder dessen

Homologe nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt.

No. 165726. (K. 28568.) Kl. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen.

Zusatz zum Patente 164366 vom 19. April 1904.

Vom 12. August 1904.

Ausgelegt den 17. Juli 1905. — Erteilt den 16. Oktober 1905.

Es wurde gefunden, daß das durch Patent 164366 geschützte Verfahren zur Umwandlung von Pseudojonon und seinen Homologen in Hydrate dieser Körper allgemeiner, und zwar überall da zur Anlagerung der Bestandteile des Wassers an Kohlenstoffdoppelbindungen Anwendung finden kann, wo mit Hilfe ihrer Schwefligsäureverbindungen solche Körper in Gegenwart saurer Mittel in Wasser in Lösung gehalten werden können und noch wenigstens eine Kohlenstoffdoppelbindung in den Schwefligsäurederivaten vorhanden bleibt, um das Wasser anzulagern. Es entstehen dabei zunächst Hydrate der Schwefligsäureverbindungen, die alsdann durch alkalische Mittel in Sulfite und Hydrate ungesättigter Kohlenstoffverbindungen gespalten werden.

Zur Darstellung solcher Hydrate bzw. ihrer Schwefligsäureverbindungen verfährt man genau so wie zur Herstellung von Pseudojononhydrat und dessen Homologen bei dem durch Patent 164366 geschützten Verfahren.

Beispielsweise erhält man Citronellidenacetonhydrat wie folgt: 1 Teil Citronellidenaceton wird mit etwa 2 Teilen Natriumbisulfatlauge unter Zusatz von 0,5 bis 1 Teil Wasser durch Kochen in Lösung gebracht. Alsdann versetzt man mit 0,5 bis 0,7 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (oder der äquivalenten Menge Salzsäure, Kaliumbisulfat, Trichloressigsäure usw.), die man zuvor mit Wasser verdünnt hat, um ein Erwärmen zu vermeiden, und läßt mehrere Tage stehen. Die gebildete Schwefligsäureverbindung des Citronellidenacetonhydrates wird durch etwa 1 Teil Natronhydrat (oder der äquivalenten Menge eines anderen Alkalis) zerlegt. Das sich abscheidende Hydrat wird abgehoben und im Vakuum fraktioniert. Das Citronellidenacetonhydrat siedet um 175° bei 12 mm.

Carvonhydrat wird aus Carvon wie folgt erhalten: 1 Teil Carvon wird in 2,5 Teilen einer 36,5 prozentigen Natriumbisulfatlauge durch Erhitzen unter Rückfluß zur Lösung gebracht.

Die erkaltete Lösung wird mit 0,8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, die zuvor mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt. Nach ungefähr achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Lösung in ungefähr das gleiche Volumen ungefähr 30 prozentiger Natronlauge eingegossen. Das sich abscheidende zähflüssige Carvonhydrat siedet im reinen Zustande von 153 bis 154° bei 12 mm und schmilzt bei 43°. Sein Semicarbazon schmilzt bei 177°, sein Oxim bei 113°.

Citrylidenmalonesterhydrat erhält man folgendermaßen: 1 Teil Citrylidenmalonester (Sdp. 185 bis 195° bei 12 mm; spez. Gew. 0,995 bei 20°) wird mit 1,5 Teilen 36,5 prozentiger Natriumbisulfatlauge nach Zusatz von 1,5 Teilen Wasser durch Kochen unter Rückfluß zur Lösung gebracht. Die erkaltete Lösung wird mit 0,5 bis 0,6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, die zuvor mit der gleichen Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch Eingießen der Lösung in das gleiche Volumen etwa 30 prozentiger Natronlauge wird das Citrylidenmalonesterhydrat abgeschieden. Es siedet bei 215° bis 225° bei 12 mm und zeigt das spez. Gew. 1,022 bei 20°.

Die erhaltenen Körper sollen als Zwischenprodukte für Riechstoffe und teils für andere Zwecke gewerbliche Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 164366 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Pseudojonon und dessen Homologen andere ungesättigte organische Verbindungen nach ihrer Auflösung zu Schwefligsäureverbindungen in Wasser nacheinander mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt.

PATENTANMELDUNG K. 30328. KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter Verbindungen der Citralreihe.*Zusatz zum Patente 164366.*

Vom 13. September 1905.

Ausgelegt den 29. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch die Patente 164 366 und 165 726 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen, darin bestehend, daß man die Auflösung ungesättigter Verbindungen

der Citralreihe anstatt durch wäßrige Bisulfatlösungen durch mit Wasser mischbare, organische Lösungsmittel bewirkt und die Lösung alsdann in Gegenwart von Wasser der Reihe nach mit sauren und alkalischen Mitteln behandelt.

PATENTANMELDUNG K. 27217. KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon und dessen Homologen durch Kondensation von Citral mit Aceton und dessen Homologen bei Ausschluß von Wasser.

Vom 18. April 1904.

Ausgelegt den 11. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon und dessen Homologen durch Kondensation von Citral mit Aceton und dessen Homologen

bei Ausschluß von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkalimetall verwendet,

PATENTANMELDUNG K. 26269. KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Jonon und dessen Homologen aus Pseudojonon und dessen Homologen.

Vom 10. November 1903.

Ausgelegt den 15. Mai 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jonon und dessen Homologen aus Pseudojonon und dessen Homologen, darin bestehend, daß Halogen-

wasserstoff an Pseudojonon und dessen Homologe angelagert und durch Halogenwasserstoff entziehende Mittel abgespalten wird.

PATENTANMELDUNG K. 27509. KL. 12 o. KNOLL & CO. IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden und Estern mit Methyl- oder Methylenverbindungen.

Vom 9. Juni 1904.

Ausgelegt den 15. Mai 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Kondensationsprodukte von Aldehyden und Estern mit Methyl- oder Methylenverbindungen, dadurch

gekennzeichnet, daß die zu kondensierenden Stoffe mit Alkali- oder Erdalkaliverbindungen des Acetyls zusammengebracht werden.

No. 172653. (C. 12717.) Kl. 12 o. P. COULIN IN GENÈVE.

Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und seiner isomeren Verbindung der Formel
 $C_{13}H_{22}O_2$.

Vom 5. Mai 1904.

Ausgelegt den 13. Juli 1905. — Erteilt den 14. Mai 1906.

Bei der Einwirkung von konzentrierten oder verhältnismäßig konzentrierten Säuren auf Pseudojonon, und zwar in der Kälte und bei mäßiger Temperatur, entstehen, wenn die Einwirkung nicht bis zur vollständigen Umwandlung des Pseudojonons in Jonon getrieben wird, wie dies beispielsweise in den Patentschriften 129 027 und 138 100 beschrieben ist, nicht nur Jonon, Kohlenwasserstoffe und Harze, sondern auch noch ein gewisser Anteil von Körpern, die in jenen Patentschriften nicht erwähnt sind, und deren Destillationstemperatur höher liegt als diejenige der Kohlenwasserstoffe, des Jonons oder des Pseudojonons. Die Menge dieser sich bildenden Körper hängt im wesentlichen von der Dauer der Einwirkung, von der Konzentration und Art der angewendeten Säure sowie von der Temperatur, bei der die Einwirkung stattfindet, ab und wird durch diese Momente beeinflusst.

Es wurde nun gefunden, daß dieser höher siedende Anteil in der Hauptsache aus zwei Körpern der gleichen chemischen Formel: $C_{13}H_{22}O_2$ besteht, und daß es sich bei dem einen um Pseudojononhydrat und bei dem anderen um einen neuen Körper handelt, der anscheinend mit dem bereits von Tiemann (Ber. d. D. chem. Ges. 1898, S. 855) vermuteten zyklischen Zwischenprodukt identisch ist.

Es wurde nun ferner gefunden, daß sich diese beiden Körper ziemlich leicht trennen lassen, dank der Eigenschaft des Pseudojononhydrates, sich in Alkalisulfatlösungen leicht zu lösen, während der neue Körper darin nicht löslich ist.

Die weitere Reinigung geschieht mittelst Wasserdampfdestillation, wodurch die flüchtigen Bestandteile entfernt werden.

Es empfiehlt sich jedoch, diese Behandlung mit Wasserdampf der Trennung mit Sulfiten vorausgehen zu lassen, da in dem Gemenge etwa vorhandenes Pseudojonon und β -Jonon zum Teil in die Sulfitlösung übergehen können.

Die Trennung dieser beiden Körper kann auch mittelst einer Lösung von Natriumbisulfit erreicht werden. Jedoch nimmt dann die Auflösung des Pseudojononhydrates mehr Zeit in Anspruch.

Das in Sulfitlösungen unlösliche, nach dem vorliegenden Verfahren gewonnene Produkt

unterscheidet sich wesentlich von dem bei der Reinigung des Rohjonons mit Bisulfitlösungen verbleibenden Rückstand. Dieser, der in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen besteht, destilliert bei merklich niedrigerer Temperatur als der neue Körper und geht mit Wasserdampf leicht über, während der neue Körper mit Wasserdampf nicht destilliert.

Unter den Eigenschaften des neuen Körpers seien folgende erwähnt: Er stellt ein ziemlich dickflüssiges Öl dar, dessen spezifisches Gewicht nahezu 1 beträgt, siedet unter 10,5 mm Druck bei $166,8^{\circ}$ bis $169,8^{\circ}$ und weist einen Brechungsindex von 1,50647 (bei 21°) auf. Das Öl erstarrt nach einiger Zeit allmählich zu Kristallen, die mit Petroleumäther gewaschen und getrocknet gegen $80^{\circ}C$ schmelzen. Es ergibt ein Semicarbazon in quantitativer Menge, das aus verdünntem Alkohol sehr gut in schuppenförmigen Kristallen erhalten wird, die bei 228° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

Die Ausübung des Verfahrens sei in folgendem Ausführungsbeispiel erläutert:

Beispiel:

Die oberhalb der Siedepunkte des Jonons und Pseudojonons übergegangenen Fraktionen des aus der Einwirkung von konzentrierten Säuren auf Pseudojonon erhaltenen Reaktionsgemisches werden zunächst zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf destilliert und der Rückstand alsdann mit Natriumsulfit behandelt. Hierbei werden 210 Teile Öl 48 Stunden lang mit einer Lösung von 277 Teilen kristallisierten Natriumsulfits und 92 Teilen Natriumkarbonat in 830 Teilen Wasser geschüttelt. Das nicht gelöste Öl wird dekantiert und die in der Flüssigkeit noch schwebenden Teile mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgezogen und aus der Lösung später durch Abdampfen gewonnen.

Das erhaltene Öl geht bei der ersten Destillation im Vakuum zwischen 160° und $190^{\circ}C$ bei 8 mm Druck über und kann durch erneute Destillation weiter gereinigt werden, bis es schließlich zum größten Teile bei etwa 164° übergeht.

Das Pseudojononhydrat läßt sich aus der Sulfitlösung leicht ausziehen dadurch, daß

man die Sulfidlösung in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, wie Äther oder Benzol, stark alkalisch macht.

Nach dem Waschen und nach Verdunstung des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei dieser hauptsächlich bei 180 bis 182° (unter 12 mm Druck) übergeht. Er besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,954 (15°) und einen Brechungsindex von 1,53322 (20°).

Sowohl dieser neue Körper als auch Pseudojononhydrat können als Ausgangsmaterial zur Bereitung von Riechstoffen dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Pseudojononhydrat und einer isomeren Verbindung der Formel $C_{13}H_{22}O_2$ aus den höher als Jonon siedenden Anteilen des bei einer zur vollständigen Umwandlung von Pseudojonon in Jonon unzureichenden Einwirkung von konzentrierten oder verhältnismäßig konzentrierten Säuren auf Pseudojonon in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur entstehenden Reaktionsgemisches, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten höher siedenden Anteile nach vorheriger Einwirkung von Wasserdampf mit einer Alkalisulfidlösung behandelt werden.

PATENTANMELDUNG C. 1441. KL. 12 o. P. COULIN IN GENF.

Verfahren zur Darstellung von Citralhydrat.

Vom 1. März 1906.

Ausgelegt den 17. Juni 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Citralhydrat, darin bestehend, daß man die labile Verbindung der Citralhydrodisulfosäure in der Kälte oder bei mäßiger Temperatur mit sauren Mitteln

behandelt, bis durch Alkali fast oder gar kein Citral mehr abgeschieden wird, und hierauf die Reaktionsmischung, bevor die Umwandlung in eine stabile Verbindung stattfindet, mit Alkali versetzt.

PATENTANMELDUNG C. 15061. KL. 12 o. P. COULIN IN GENF.

Verfahren zur Isolierung eines Isomeren des Citralhydrats aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verbindung des Citrals mit sauren Mitteln und Infreiheitsetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehydgemische.

Vom 5. November 1906.

Ausgelegt den 11. Juli 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Isolierung eines Isomeren des Citralhydrates aus dem durch Hydratisierung der labilen dihydrodisulfosauren Verbindung des Citrals mit sauren Mitteln und Infreiheitsetzung durch ein Alkali gewonnenen Aldehyd-

gemische, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses oder dessen mit Wasserdampf flüchtige Anteile mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit und Natriumkarbonat behandelt und die erhaltene Mischung mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert.

PATENTANMELDUNG C. 14664. KL. 12 o. P. COULIN IN GENF.

Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe.

Vom 5. Juni 1906.

Ausgelegt den 4. März 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jonon enthaltenden Gemischen künstlicher Riechstoffe,

darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von Säuren auf die labile Verbindung der Citraldihydrodisulfosäure und nachfolgenden

Zusatz von Alkalien gemäß Patent-Anm. C. 14414 IV/12 q erhältliche Gesamtgemisch von Aldehyden in Gegenwart alkalischer

Agentien mit Aceton kondensiert und die erhaltenen Kondensationsprodukte der Einwirkung von Säuren unterwirft.

PATENTANMELDUNG C. 14379. KL. 12 o. P. COULIN IN GENF.

Verfahren zur Darstellung von Jonon, Pseudojononhydrat und deren Homologen.

Vom 19. Februar 1906.

Ausgelegt den 11. Februar 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jonon, Pseudojononhydrat und deren Homologen, darin bestehend, daß man die durch die Einwirkung saurer Mittel auf die Kondensationsprodukte des Citrals mit primären Aminen

und auch mit Cyanessigsäure und deren Estern gewonnenen Derivate des Cyclocitrals oder deren Mischung mit den entsprechenden Derivaten des Citralhydrats auf Aceton und dessen Homologe in Gegenwart alkalischer Agentien einwirken läßt.

No. 160834. (V. 4898.) KL. 12 o. A. VERLEY IN NEUILLY SUR SEINE.

Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyclocitrylidenreihe.

Vom 23. November 1902.

Erloschen März 1906.

Ausgelegt den 16. Januar 1905. — Erteilt den 17. April 1905.

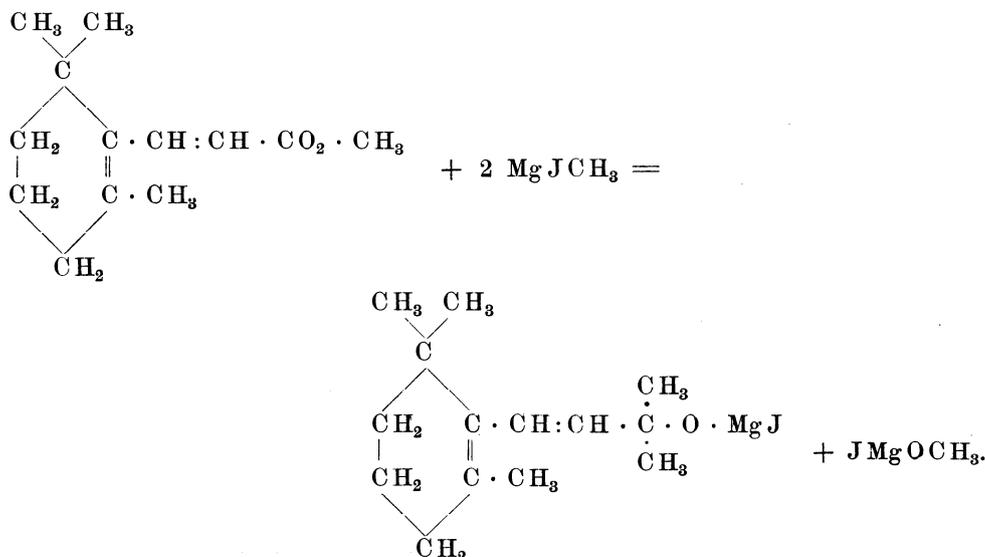
Gemäß vorliegender Erfindung können aus azyklischen und zyklischen Citralderivaten durch Einwirkung von Magnesium, Jodalkylat und Zerlegung der so erhaltenen Additionsprodukte mit Wasser tertiäre Alkohole dargestellt werden. Man kann diese Verbindungen z. B. aus den Cyclocitrylidenverbindungen, die nach dem Verfahren des Patentes 153 275 hergestellt werden, gewinnen.

Der einfachste der so erhältlichen tertiären Alkohole, der als Cyclocitrylidentertiärbutyl-

alkohol anzusehen ist, zeichnet sich ebenso wie seine Derivate durch einen lebhaften und frischen Veilchengeruch aus.

Zur Herstellung des tertiären Alkohols kann man beispielsweise in folgender Weise verfahren:

2 kg Cyclocitrylidenessigsäuremethylester werden mit 3,25 kg Magnesiumjodmethylat nach Grignard versetzt, und zwar in 15 kg Äther. Man läßt einige Zeit stehen. Die Reaktion verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



Das Additionsprodukt wird von der ätherischen Flüssigkeit getrennt und dann mit Wasser versetzt. Es scheidet sich eine farblose sirupöse Flüssigkeit aus, die durch Lösen in Äther, fraktionierte Destillation oder dergl. gereinigt werden kann. In reinem Zustande siedet der Körper bei 131° unter 16 mm Druck.

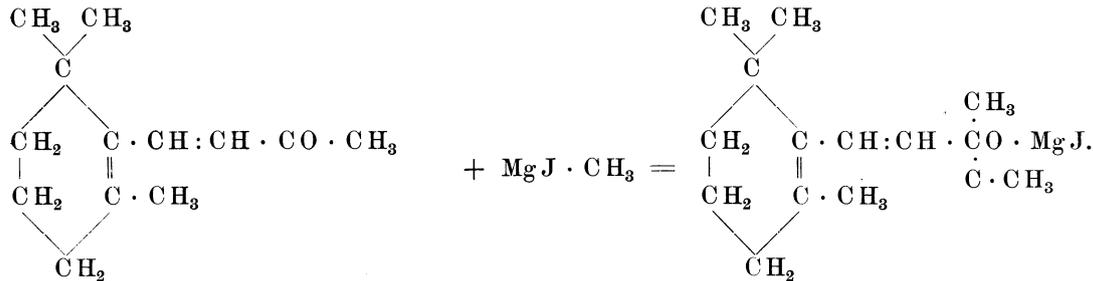
$$D_{15} = 0,9003.$$

Man kann den tertiären Alkohol auch aus Jonon in gleicher Weise durch Addition von

Magnesiumjodmethylat und Zerlegung des Additionsproduktes mit Wasser gewinnen, wenngleich hierbei im allgemeinen mehr harzige Nebenprodukte bleiben.

Man kann in folgender Weise verfahren: 4,2 kg Jonon werden mit 3,25 kg Magnesiumjodmethylat in 15 kg trockenem Äther gelöst zusammengebracht.

Es tritt folgende Reaktion ein:



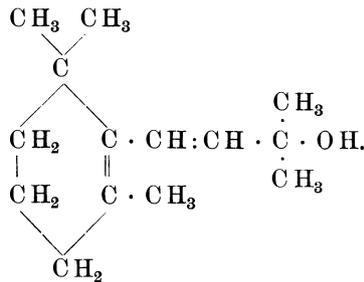
Man behandelt mit Wasser und destilliert im luftverdünnten Raum.

Der Cyklocitrylidentertiärbutylalkohol besitzt die Formel C₁₄H₂₄O.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₄ O
C = 80,87 pCt	C = 80,77 pCt,
H = 11,79 „	H = 11,58 „

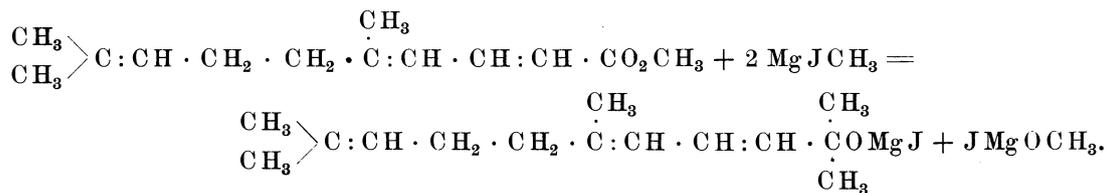
Die Konstitution dürfte der folgenden Formel entsprechen



Die Ester des Alkohols können z. B. durch Behandlung des Natriumderivates in ätherischer Lösung mit einem Säurechlorid erhalten werden.

Der Alkohol und seine Ester können auch

indirekt erhalten werden, indem man von den azyklischen Estern der Citrylidenessigsäure ausgeht. Durch die Einwirkung von Magnesiumjodmethylat auf diese Verbindungen bildet sich ein tertiärer aliphatischer Alkohol.



Man verwendet z. B. folgende Mengen: 2,1 kg Citrylidenessigsäuremethylester werden mit 3,25 kg Magnesiumjodmethylat in 15 kg trockenem Äther gelöst zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion trennt man das ge-

bildete Additionsprodukt von der ätherischen Flüssigkeit, behandelt das Additionsprodukt mit Wasser und destilliert im luftverdünnten Raume.

Dieser Alkohol hat einen ganz charakte-

ristischen Geruch und siedet bei 154° unter 18 mm Druck, Drehungsvermögen

$$D_{15} = 0,890.$$

Durch die Einwirkung verdünnter Säure, z. B. 5 prozentige Schwefelsäure bei Siedetemperatur, wird der Alkohol in ein zyklisches Isomeres umgewandelt, welches bei 131° unter 16 mm Druck siedet und einen dem oben beschriebenen Cyklocitrylidentertiärbutylalkohol sehr ähnlichen Geruch besitzt.

Zur Darstellung des Körpers kann man folgendermaßen verfahren:

1 kg tertiären Alkohols wird mit 15 kg 5 prozentiger Schwefelsäure etwa 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt.

Die Homologen des α -Cyklocitrylidentertiärbutylalkohols werden in analoger Weise dargestellt, indem man das Magnesiumjodmethylat durch seine Homologen ersetzt.

Der Alkohol $C_{16}H_{28}O$ wird durch Einwirkung von Jodmagnesiumäthyl auf einen Ester der Cyklocitrylidenessigsäure erhalten und stellt eine farblose sirupöse Flüssigkeit dar, welche bei 162° unter 16 mm Druck siedet.

$$D_{15} = 0,49229.$$

Die Analyse der Verbindung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{28}O$
C = 81,47 pCt	C = 81,35 pCt,
H = 11,57 „	H = 11,44 „

Es ist auch ein zwischen der Verbindung $C_{16}H_{28}O$ und dem Cyklocitrylidentertiärbutylalkohol stehender Alkohol vorhanden, der durch Einwirkung von Magnesiumjodäthylat auf Jonon erhalten wird und die Formel $C_{15}H_{26}O$ besitzt.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{26}O$
C = 81,23 pCt	C = 81,08 pCt,
H = 11,20 „	H = 11,71 „

Der Alkohol siedet bei 153° unter 15 mm Druck.

Die gemäß vorliegendem Verfahren erhaltenen tertiären Alkohole sind durch einen besonders feinen Geruch ausgezeichnet und sollen in der Riechstoffindustrie Verwendung finden.

Es ist bereits bekannt, tertiäre Alkohole aus Ketonen oder Säureestern durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen herzustellen. Durch die vorliegende Anwendung dieser allgemeinen Methode gelingt es jedoch, den Geruch der Ausgangsmaterialien wesentlich zu verändern und zu verfeinern, so daß nach dieser Richtung ein technischer Fortschritt erzielt wird.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Cyklocitrylidenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Cyklocitrylidenessigsäure oder Jonon mit Magnesiumjodalkyl behandelt und die Additionsprodukte mit Wasser zerlegt werden.
2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Citrylidenessigsäure mit Magnesiumjodalkyl behandelt, die entstehenden Additionsprodukte mit Wasser zerlegt und der so gewonnene Alkohol mit Säuren in die zyklische Verbindung umgewandelt wird.

Vergl. D. R. P. 166898 S. 1292.

PATENTANMELDUNG V. 5089. KL. 12 o. A. VERLEY IN NEUILLY SUR SEINE.

Verfahren zur Darstellung von Jonon.

Vom 22. November 1902.

Zurückgezogen Dezember 1906.

Ausgelegt den 27. Februar 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Jonon, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Ester der Cyklocitrylidenessigsäure mit Aceton in

Gegenwart von Natriumalkoholat kondensiert und das entstandene Diketon mit Alkalien spaltet.

No. 178298. (M. 25834.) KL. 12 o. A. MASCHMEYER JR. IN AMSTERDAM.

Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral.

Vom 23. Juli 1904.

Ertoschen November 1907.

Ausgelegt den 16. Juli 1906. — Erteilt den 15. Oktober 1906.

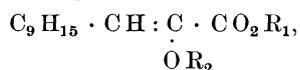
Durch Einwirkung von Citral auf Acetessigester wird ein Kondensationsprodukt gewonnen, welches, in rohem Zustande mit starken Säuren warm behandelt, einen Körper liefert, der durch Verseifen und Ketonspaltung in Jonon übergeht. Der destillierte Citrylidenacetessigester zeigt keinen Veilchengeruch.

Nach der vorliegenden Erfindung läßt man auf Citral in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumalkoholaten Ester der Halogenessigsäure einwirken. Dabei entstehen unter gleichzeitiger Abscheidung von Wasser und Halogenmetall neue eigenartige Körper, deren Destillationsprodukte nach Behandlung mit starken Säuren in der Kälte oder mit verdünnten Säuren in der Wärme direkt neue nach Veilchen riechende cyclische Derivate liefern.

Diese neuen Veilchenriechstoffe sind nicht Jonone, sondern esterartige Körper und zeigen ganz andere Eigenschaften als die Jonone.

Der Unterschied wird durch folgendes bewiesen: 5 g des bei 155 bis 165° unter 15 mm Druck siedenden Produktes wurden wie üblich mit Semicarbazid behandelt. Unter diesen Bedingungen erhält man nach sorgfältiger Beseitigung des Semicarbazidüberschusses weder kristallisiertes noch öliges stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt. Es hat sich also kein Semicarbazon gebildet; man ist daher gezwungen anzunehmen, daß der betreffende Körper keine Ketongruppe im Molekul enthält.

Es entstehen bei der geschilderten Reaktion Körper, welche man als Derivate von Alkoxyacrylsäureestern auffassen kann, und die die Zusammensetzung haben:



wobei R_1 und R_2 Alkylgruppen bezeichnen.

Die durch obige Kondensation und Destillation gewonnenen Produkte werden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei 0° oder von verdünnten Säuren bei Siedehitze in verschiedene cyclische Derivate von gelblicher öligler Beschaffenheit übergeführt, welche in starker Verdünnung einen feinen Veilchengeruch besitzen und in der Parfümerie angewendet werden können.

Beispiel 1.

a) Citrylidenmethoxyacrylsäuremethylester:

152 g Citral werden mit 110 g Monochloressigsäuremethylester gemischt und diese Mischung

langsam unter guter Kühlung in 40 g trockenes Natriummethylat, hergestellt aus absolutem, von Aceton völlig befreitem Methylalkohol, welches in Äther suspendiert ist, eingetragen. Wenn der Citralgeruch verschwunden ist, läßt man einige Zeit stehen, destilliert den Äther ab, löst das abgeschiedene Kochsalz mit Wasser und wäscht das obenstehende Öl wiederholt mit Wasser aus. Das Öl wird im Vakuum destilliert, wobei die zwischen 170 bis 200° unter einem Druck von 20 mm destillierenden Anteile gesondert aufgefangen werden; der so gewonnene Citrylidenmethoxyacrylsäuremethylester wird ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Riechstoffes benutzt.

b) Cyklocitrylidenmethoxyacrylsäuremethylester.

250 g des so hergestellten Esters werden unter starker Kühlung bei einer 0° nicht überschreitenden Temperatur langsam in 1000 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, danach auf Eis gegossen, mit Äther aufgenommen und, nachdem mit Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert worden ist, im Vakuum fraktioniert. Dabei entsteht ein Körper von einem spezifischen Gewicht von 0,950 bei 25° und mit einem Siedepunkt von 165 bis 185° bei 21 mm Druck.

c) Cyklocitrylidenmethoxyacrylsäuremethylester.

250 g des, wie unter 1 a angegeben, hergestellten Esters werden mit einer Lösung von 100 g Oxalsäure in 500 g Wasser 15 Stunden gekocht; das obenstehende Öl wird mit Soda neutralisiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert.

Anstatt Oxalsäure läßt sich auch Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,25 ohne Änderung des Endergebnisses anwenden; man erhält ebenfalls ein Produkt von einem Siedepunkt von 165 bis 180° bei 21 mm und einem spezifischen Gewicht von 0,921 bei 25°.

Beispiel 2.

Citrylidenäthoxyacrylsäureäthylester.

In eine Lösung von 25 g Natrium in absolutem Äthylalkohol wird unter guter Kühlung

bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur eine Mischung von 152 g Citral und 125 g Monochloressigsäureäthylester eingetragen; nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol zum größten Teil im Wasserbade abgedampft und das Reaktionsprodukt weiter wie im Beispiel 1 verarbeitet. Der gebildete rohe Citrylidenäthoxyacrylsäureäthylester liefert beim Umlagern mit konzentrierter Schwefelsäure Cyclocitrylidenäthoxyacrylsäureäthylester, wie unter Beispiel 1 b angegeben.

Die Chloressigsäureester lassen sich auch durch die äquivalenten Mengen von Bromessig-

säureester ohne Änderung des Endergebnisses ersetzen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Veilchenriechstoffen aus Citral, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Einwirkung von Citral auf Halogenessigsäureester in Gegenwart von Alkali-alkoholaten erhältlichen Kondensationsprodukte nach ihrer Destillation mit Säuren behandelt.

Fr. P. 354050 vom 6. Mai 1905.

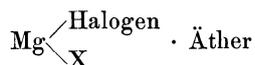
No. 166898. (F. 17973.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen.

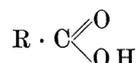
Vom 29. Mai 1903.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung eines Überschusses von Magnesiumhalogenalkyl- bzw. -aryldoppelverbindungen des bekannten Typus:



auf Karbonsäuren der allgemeinen Formel:

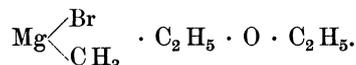


(worin R einen Alkyl- oder Arylrest bedeutet) magnesiumhaltige Zwischenprodukte entstehen, die durch bloße Einwirkung von Wasser, event. unter Zusatz einer Säure, in tertiäre Alkohole übergehen.

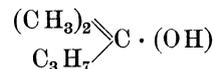
Das vorliegende Verfahren unterscheidet sich wesentlich von dem im Chem. Centralblatt 1901, II, S. 623 beschriebenen, gemäß welchem durch Einwirkung von Ketonen oder Estern auf Organomagnesiumverbindungen tertiäre Alkohole entstehen. Abgesehen davon, daß der Reaktionsverlauf bei diesem Verfahren von dem des vorliegenden ganz verschieden ist, war die Ausführbarkeit der hier beanspruchten Überführung von freien Säuren in tertiäre Karbinole um so weniger vorauszusehen, als nach einer in den Berichten Bd. 35, S. 3913 enthaltenen Angabe bei Einwirkung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern auf Organomagnesiumverbindungen im allgemeinen nur nicht näher definierte Zersetzungsreaktionen eintreten sollen.

Beispiel 1.

Zu 48 Teilen Magnesiumspänen werden in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührwerk versehenen Apparate allmählich 800 Teile einer 25 prozentigen Brommethylätherlösung gegeben, wobei beständig gerührt und gekühlt wird. Es bildet sich dabei eine Lösung der Doppelverbindung:



In diese werden (gleichfalls unter Köhlen und Rühren) 58 g Isobuttersäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, langsam eingetragen. Unter lebhafter Methanentwicklung und spontaner Erwärmung erfolgt Wechselwirkung. Die Lösung scheidet bei längerem Stehen einen Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird dieser durch Zusatz von Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Um die unveränderte Isobuttersäure zu entfernen, wird die Ätherlösung mit Soda entsäuert, dann über Pottasche getrocknet und endlich durch fraktionierte Destillation ein bei 117° siedendes Öl erhalten, das den bekannten tertiären Alkohol der Formel:

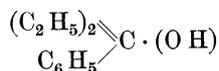


darstellt.

Beispiel 2.

In die Magnesiumbromäthylätherlösung (hergestellt aus 48 Teilen Magnesiummetall,

218 Teilen Äthylbromid und 300 Teilen Äther) wird unter Rühren und Kühlen langsam eine ätherische Lösung von 122 Teilen Benzoesäure eingetragen. Es scheidet sich unter Freiwerden von Äthan ein Niederschlag aus. Nach eintägigem Stehen wird Eiswasser und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die wäßrige Salzlösung wird darauf entfernt und die ätherische Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit Sodalösung von unangegriffener Benzoesäure befreit. Nach dem Trocknen über Pottasche wird der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 110° unter 12 mm Druck geht es konstant über. Das zunächst farblose Öl färbt sich bald etwas gelbgrünlich. Es liegt in ihm der tertiäre Alkohol Diäthylphenylkarbinol der Formel:



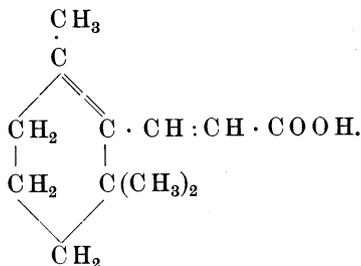
vor.

Beispiel 3.

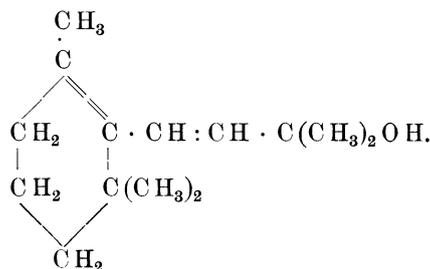
Ersetzt man in Beispiel 2 das Äthylbromid durch 284 Teile Jodmethyl und verfährt sonst völlig analog, so erhält man das bekannte Dimethylphenylkarbinol.

Beispiel 4.

Zu einer Magnesiumbrommethyletherlösung (bereitet aus 95 Teilen Brommethyl, 24 Teilen Magnesium und 300 Teilen absolutem Äther) gibt man unter Beobachtung der schon wiederholt beschriebenen Vorsichtsmaßregeln 64 Teile der bekanntesten (vergl. z. B. die franz. Patentschrift 326774 vom 27. November 1902) Cyklocitrylidenessigsäure der Formel:



Dabei entweichen reichliche Mengen von Methan, außerdem scheidet sich ein weißlich-gelber Niederschlag ab, welcher sich nach 24 stündigem Stehen noch vermehrt. Man fügt darauf Eiswasser hinzu und rührt kräftig durcheinander. Dann wird die Mischung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen übertriebene Öl löst sich in Äther. Die erhaltene Ätherlösung wird über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation — zuletzt im Vakuum — unterzogen. Als farbloses, konstant siedendes Öl geht bei 12 mm und 130° das Carbinol der folgenden Formel über:

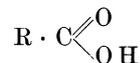


Zumal in starker Verdünnung besitzt die Verbindung intensiven Veilchengeruch.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der Zwischenprodukte aus anderen Halogenalkyl- bzw. -arylmagnesiumdoppelverbindungen oder bei Anwendung der Zwischenprodukte aus anderen Karbonsäuren.

Patent-Anspruch.

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen, darin bestehend, daß man Magnesiumhalogenalkyl- bzw. aryldoppelverbindungen auf Karbonsäuren der Formel:



(worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest bedeutet), und zwar in dem Mengenverhältnis von mehr als 1 Mol. Magnesiumverbindung auf 1 Mol. Säure, einwirken läßt und die so erhaltenen Zwischenprodukte mit Wasser bzw. Säuren behandelt.

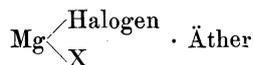
No. 166899. (F. 18330.) KL. 12o. FARBENFABRIKEN vORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen.

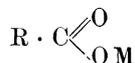
Vom 14. Juli 1903.

Ausgelegt den 21. August 1905. — Erteilt den 13. November 1905.

Es wurde gefunden, daß die durch Einwirkung der Magnesiumhalogenalkyl- bzw. -aryldoppelpverbindungen des bekannten Typus:



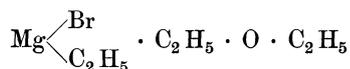
auf Salze von Karbonsäuren der allgemeinen Formel *):



erhältlichen magnesiumhaltigen Zwischenprodukte durch bloße Einwirkung von Wasser, event. unter Zusatz einer Säure, in tertiäre Alkohole übergehen, so daß man auf diesem Wege, also von Salzen der Karbonsäuren ausgehend, glatt zu tertiären Alkoholen gelangen kann. Der Reaktionsverlauf des neuen Verfahrens ist wesentlich verschieden von dem des im Chem. Centralblatt 1901, II, S. 623 beschriebenen Verfahrens, gemäß welchem Ketone oder Ester auf Organomagnesiumverbindungen zur Einwirkung gelangen.

Beispiel 1.

Aus 109 Teilen Bromäthyl, 24 Teilen Magnesiumspäne und 250 Teilen absolutem Äther wird die bekannte Doppelverbindung



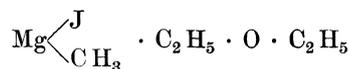
dargestellt. In die entstandene Lösung werden unter Köhlen und Röhren 98 Teile fein gepulvertes Kaliumacetat, die aufs sorgfältigste mit 200 Teilen absolutem Äther angeschlemmt sind, langsam eingetragen. Unter Erwärmung scheiden sich reichliche Mengen eines grauen Niederschlages ab, welcher das oben erwähnte Zwischenprodukt darstellt. Zur Überführung desselben in den entsprechenden tertiären Alkohol verfährt man wie folgt:

Man läßt die Mischung etwa 24 Stunden stehen und zersetzt dann mit Eis und verdünnter Salzsäure. Dabei gehen die Salze in die wäßrige Lösung, das gebildete Methyl-

diäthylkarbinol in den Äther über. Durch fraktionierte Destillation oder sonst in geeigneter Weise wird der Alkohol als farblose Flüssigkeit mit den bekannten Eigenschaften isoliert.

Beispiel 2.

Mit einer absolut-ätherischen Lösung der bekannten Magnesiumjodmethylätherdoppelverbindung der Formel:



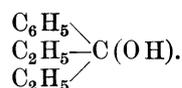
(dargestellt aus 48 Teilen Magnesium, 284 Teilen Jodmethyl und 500 Teilen Äther) werden 196 Teile fein gepulvertes Kaliumacetat, suspendiert in 300 Teilen Äther, in Reaktion gebracht. Auch hier ist der Prozeß von Wärmeentwicklung begleitet. Es bildet sich ein salzartiges Zwischenprodukt. Es wird nach 24stündigem Stehen, wie im Beispiel 1 beschrieben, zersetzt. Das entstandene Trimethylkarbinol wird aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Kochsalz ausgesalzen und geht in den Äther über. Nachdem die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet ist, wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert.

Beispiel 3.

In die Magnesiumjodäthylätherlösung (hergestellt aus 48 Teilen Magnesiummetall, 312 Teilen Äthyljodid und 400 Teilen Äther) wird unter Röhren und Köhlen langsam eine Suspension von 288 Teilen benzoesaurem Natron in 300 Teilen absolutem Äther eingetragen. Es scheidet sich das Zwischenprodukt als Niederschlag aus. Nach eintägigem Stehen wird Eiswasser und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die wäßrige Salzlösung wird darauf entfernt und die ätherische Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit Sodalösung von unangereicherter Benzoensäure befreit. Nach dem Trocknen über Pottasche wird der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Vakuumsdestillation unterworfen. Bei 110° unter 12 mm Druck geht es konstant über. Das zunächst farblose Öl färbt sich bald etwas gelbgrünlich. Es liegt in ihm das bekannte

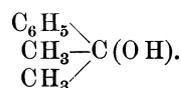
*) Worin R einen Alkyl- oder Arylrest und M ein einwertiges salzbildendes Atom bzw. eine gleichwertige Gruppe (wie NH₄ usw.) bedeutet.

Diäthylphenylkarbinol vor, welchem folgende Formel zukommt:



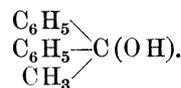
Beispiel 4.

Ersetzt man in Beispiel 3 das Äthyljodid durch 190 Teile Brommethyl, welches man in 25-prozentiger ätherischer Lösung anwendet, und verfährt sonst völlig analog, so entsteht das gleichfalls bereits beschriebene Dimethylphenylkarbinol der Formel:



Beispiel 5.

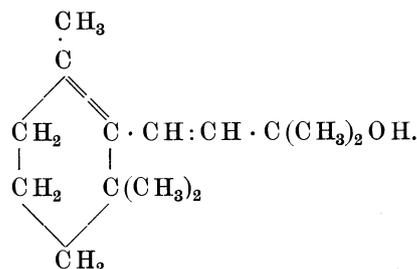
Ersetzt man in Beispiel 2 das Jodmethyl durch 314 Teile Brombenzol und arbeitet sonst genau ebenso, so entsteht das gleichfalls bekannte Methyl-diphenylkarbinol der Formel:



Beispiel 6.

Aus 24 Teilen Magnesiumspäne und 95 Teilen Brommethyl, gelöst in 400 Teilen absolutem Äther, stellt man sich eine Brommethylmagnesiumätherlösung dar. In diese trägt man 216 Teile des Natronsalzes der bekannten (vergl. z. B. die franz. Patentschrift 326774 vom 27. November 1902) Cyklocitrylidenessigsäure ein, wobei man zweckmäßig längere Zeit durchrührt. Nach 24 Stunden hat sich ein Niederschlag abgeschieden. Man zersetzt diesen durch Wasser und leitet durch das Gemisch längere Zeit Wasserdampf. In der Vorlage kondensieren sich Äther, Wasser und ein Öl, welches beim Durchschütteln des Destillates völlig in den Äther übergeht. Man trennt die Ätherlösung im Scheidetrichter, trocknet sie über geglühtem Natriumsulfat und fraktioniert sie zuletzt im Vakuum. Als farbloses, konstant siedendes Öl geht bei 12 mm

und 130° das Karbinol der folgenden Formel über:



Es besitzt intensiven Veilchengeruch.

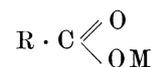
Beispiel 7.

Ersetzt man in Beispiel 1 das essigsäure Kalium durch 77 Teile essigsäures Ammonium, so erhält man gleichfalls einen Niederschlag. Um aus ihm das Methyl-diäthylkarbinol zu gewinnen, verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben.

In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der Zwischenprodukte aus anderen Halogenalkyl- bzw. -arylmagnesiumdoppelverbindungen oder bei Anwendung der Zwischenprodukte aus anderen Salzen von Karbonsäuren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen, darin bestehend, daß man Magnesium-Halogenalkyl- bzw. -aryldoppelverbindungen auf Salze von Karbonsäuren der Formel:



(worin R einen beliebigen Alkyl- oder Arylrest und M ein einwertiges salzbildendes Atom bzw. eine gleichwertige Gruppe, wie Ammonium, bedeutet) einwirken läßt und die so hergestellten Zwischenprodukte mit Wasser bzw. Säuren behandelt.

A. P. 778243 vom 21. Mai 1904, Hofmann (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.) (Beispiel 6).

PATENTANMELDUNG F. 19746. KL. 12 o.
 FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure und ihrer Amide.

Vom 26. Januar 1905.

Zurückgezogen Juli 1906.

Ausgelegt den 26. Oktober 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure und ihrer Amide vom Typus $R\ CO\ NX_2$ (worin R den Rest der Cyklocitrylidenessigsäure bedeutet, X entweder ein

Wasserstoffatom oder ein beliebiges Radikal), darin bestehend, daß man die aliphatische Citrylidenessigsäure oder ihre Amide mit konz. Ameisensäure in der Wärme behandelt.

PATENTANMELDUNG F. 20156. KL. 12 o.
 FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure aus aliphatischer Citrylidenessigsäure durch Einwirkung von Säuren.

Vom 27. Januar 1905.

Zurückgezogen September 1906.

Ausgelegt den 29. Januar 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cyklocitrylidenessigsäure aus aliphatischer Citrylidenessigsäure durch Einwirkung von Säuren, dadurch

gekennzeichnet, daß man verdünnte Mineralsäuren bei einer Temperatur von mehr als 100° anwendet.

No. 164505. (F. 17682.) KL. 12 o. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
 IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten zyklischen Aldehyd.

Vom 11. Juni 1903.

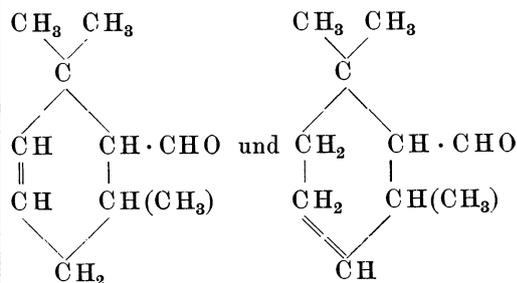
Ausgelegt den 25. Mai 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Durch die Kondensation des Isopropylidenacetessigesters mit Natriumacetessigester, nachfolgende Reduktion, Abspaltung von Wasser und Verseifung erhält man eine Trimethylcyklohexenkarbonsäure bzw. ein Gemenge zweier solcher Säuren vom Siedepunkt 140 bis 142° bei 15 mm . Das Verfahren ist Gegenstand der Patente 148080¹², 148207¹² und 148206¹².

Aus jener Trimethylcyklohexenkarbonsäure bzw. dem Gemenge, welches in jener Säure vorliegt, erhält man den Aldehyd, indem man beispielsweise das Kalksalz der Säure mit der äquimolekularen Menge ameisen-sauren Kalks unter vermindertem Druck destilliert. Dieser Aldehyd, der wegen seiner nahen Beziehungen zum Cyklocitral Pseudo-Cyklocitral genannt werden kann, ist ein gelbliches Öl von der Konsistenz des Cyklocitrals, das in der Kälte

schwach kampferartig, in der Wärme stechend riecht und unter 12 mm Druck bei 76° siedet.

Pseudo-Cyklocitral besteht, trotz der Konstanz seines Siedepunktes, aus einem Gemenge von vermutlich zwei isomeren Aldehyden, deren Konstitution



mit Notwendigkeit aus ihrer Bildungsweise folgt (vergl. auch die Patente 148080, 148206

und 148 207). Hieraus ergibt sich die Verschiedenheit des Pseudo-Cyklocitrals vom Cyklocitral. Sie folgt ferner daraus, daß der Siedepunkt des Pseudo-Cyklocitrals unter dem gleichen Druck etwa 20° tiefer liegt als der des Cyklocitrals und aus der Differenz in den spezifischen Gewichten.

Pseudo-Cyklocitral 0,929 (15°), Cyklocitral 0,959 (15°) (B. d. d. ch. Ges. 33, S. 3721).

Auch im Geruch sind beide Aldehyde wesentlich verschieden voneinander: Cyklocitral riecht voll und süß, dabei an Carvon erinnernd; der Geruch des Pseudo-Cyklocitrals dagegen ist, namentlich in der Wärme, scharf, stechend, dabei mehr an Kampfer als an Carvon erinnernd. Weiter ergibt sich die Verschiedenheit beider Aldehyde aus dem Umstand, daß aus Cyklocitral (B. d. d. ch. Ges. 33, S. 3721) sich sehr leicht ein kristallisiertes, gut charakterisiertes Semikarbazon gewinnen läßt, Pseudo-Cyklocitral unter denselben Versuchsbedingungen dagegen nur zähes, öliges Semikarbazon liefert.

Auch das Oxim und das Phenylhydrazon des Pseudo-Cyklocitrals sind ölige, nicht kristallisierende Verbindungen.

An der Luft oxydiert sich Pseudo-Cyklocitral zu einer halbfesten Säure, die von den öligen Bestandteilen getrennten Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser gegen 65°. Die hier entstandene Säure kann somit weder mit der isomeren α -Cyklogeraniumsäure (Schmp. 106°), noch mit β -Cyklogeraniumsäure (Schmp. 93 bis 94°) identisch sein.

An der Verschiedenheit von Pseudo-Cyklocitral und Cyklocitral ist somit nicht zu zweifeln.

Es wurde nun gefunden, daß dieses Pseudo-Cyklocitral bei der Kondensation mit Aceton ein ungesättigtes Keton oder ein Gemenge zweier solcher liefert vom Siedepunkt 126 bis 128° bei 12 mm, das unverdünnt nach Zedernholz, verdünnt aber intensiv nach Veilchen und Teerosen riecht. Zur Gewinnung dieses Riechstoffes, der als Pseudo-Cyklocitralidenacetone bezeichnet werden kann, verfährt man beispielsweise wie folgt:

Man löst 1 Teil Pseudo-Cyklocitral in 3 Teilen Aceton, gibt die Lösung von 0,05 Teilen Natrium in 1 Teil Alkohol hinzu und läßt 2 Stunden in Eiswasser, dann mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die bräunliche Lösung wird jetzt mit Wasser verdünnt, mit einer Säure, am besten Weinsäure, neutralisiert, oder damit angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Nachdem das überschüssige Aceton abgetrieben ist, gehen nicht kondensiertes Pseudo-Cyklocitral und Pseudo-Cyklocitralidenacetone mit den Wasserdämpfen als farbloses Öl über. Es wird dem Destillat

durch Ausschütteln mit Äther entzogen; die ätherische Lösung wird über entwässertem schwefelsaurem Natron getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Pseudo-Cyklocitral und Pseudo-Cyklocitralidenacetone geschieden.

Der Siedepunkt des Pseudo-Cyklocitralidenacetons ist nahezu derselbe wie der des Jonons. Daß Pseudo-Cyklocitralidenacetone mit Jonon nicht identisch ist, folgt schon aus der Verschiedenheit von Pseudo-Cyklocitral und Cyklocitral und ergibt sich weiter aus den folgenden Eigenschaften:

Pseudo-Cyklocitralidenacetone bildet mit Semikarbazid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin zähe, ölige Verbindungen. Mit p-Bromphenylhydrazin gibt es ein Hydrazon, das ein hellgelbes kristallinisches Pulver darstellt und das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 127 bis 129° schmilzt.

Jonon bildet ein gut kristallisierendes, wohlcharakterisiertes Semikarbazon, das sich auch aus jononhaltigen Riechstoffgemengen leicht abscheiden läßt (B. d. d. ch. Ges. XXVIII, 1754). Die Unmöglichkeit, diese Verbindung aus Pseudo-Cyklocitralidenacetone zu gewinnen, beweist, daß Pseudo-Cyklocitralidenacetone Jonon nicht einmal als Gemengteil enthält.

Pseudo-Cyklocitralidenacetone bildet sich auch, wenn Pseudo-Cyklocitral mit Aceton, ohne Anwendung von Kondensationsmitteln, im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt wird. In ähnlicher Weise kondensiert sich das Pseudo-Cyklocitral auch mit anderen Ketonen und deren Derivaten.

So erhält man, indem man Pseudo-Cyklocitral genau unter denselben Bedingungen wie mit Aceton, mit Äthyl-Methylketone kondensiert, ein öliges Kondensationsprodukt, welches unter 8 mm Druck bei 133 bis 135° siedet.

Daß Pseudo-Cyklocitralidenacetone und seine Homologe wertvolle Riechstoffe sind, war nicht ohne weiteres vorauszusehen, zumal festgestellt wurde, daß die nach dem Verfahren der Patente 121 975 und 142 139 erhaltlichen hydrierten zyklischen Aldehyde, darunter auch solche, die dem Pseudo-Cyklocitral chemisch nahe stehen, durch Kondensation mit Aceton keineswegs allgemein Riechstoffe liefern. Nach allen bislang vorliegenden Erfahrungen ist es als Ausnahmefall zu betrachten, daß ein hydrierter zyklischer Aldehyd mit Aceton kondensiert einen Riechstoff liefert.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Riechstoffen durch Kondensation von Aceton und seinen Homologen mit einem hydrierten zy-

klischen Aldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Aceton oder dessen Homologe mit dem Aldehyd bezw. dem Gemenge der Aldehyde,

welche sich aus der gemäß Patent 148 206 erhältlichen Trimethylcyklohexenkarbonsäure gewinnen lassen, kondensiert.

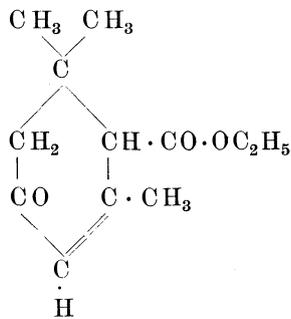
No. 175587. (F. 20248.) KL. 12 o. DR. GEORG MERLING IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Δ 4-Cyklogeraniumsäure (1, 3, 3-Trimethylcyklohexen [4] - karbonsäure [2]).

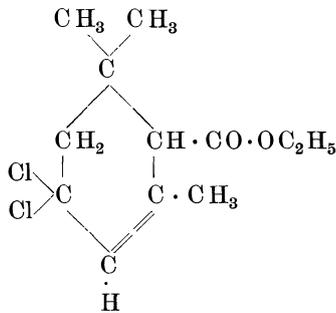
Vom 25. Mai 1905.

Ausgelegt den 3. Mai 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

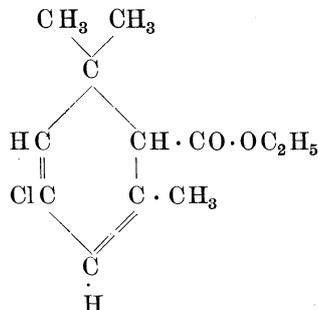
Isophoronkarbonsäureester



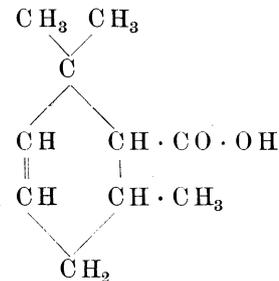
(vergl. Patentschrift 148 080) geht, wie gefunden wurde, beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in Dichlor- Δ 2-cyklogeraniumsäureester



über, der leicht 1 Molekul Chlorwasserstoff abspaltet und sich dabei in Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureester



verwandelt. Die aus letzterem durch Verseifen entstehende Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäure kann weiter durch reduzierende Agentien in Δ 4-Cyklogeraniumsäure über-



geführt werden.

Beispiel 1.

Darstellung des Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureesters.

In 100 Teile Isophoronkarbonsäureester, die sich in einem gegen den Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Kolben befinden, werden unter Köhlen mit Eis und unter Rühren nach und nach 100 Teile gepulvertes Phosphor-pentachlorid eingetragen. Letzteres geht zum größten Teil in Lösung, ohne daß erhebliche Mengen von Chlorwasserstoffgas entweichen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun.

Nach dem Herausnehmen des Kolbens aus dem Eis beginnt alsbald, ohne daß merkliche Erwärmung eintritt, lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff. Sobald diese träge wird, erwärmt man die Lösung unter häufigem Umschwenken gelinde auf dem Wasserbade, bis die jetzt stürmisch werdende Entwicklung von Salzsäuregas nachläßt. Schließlich wird zur Beendigung der Reaktion noch kurze Zeit im Wasserbad erhitzt. Der Gewichtsverlust entspricht genau 1 Molekul Chlorwasserstoff.

Das rotbraune Öl wird sofort der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxy-

chlorids geht unter 6 mm Druck von 108 bis 112° der Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureester als gelbliches Öl über, das durch eine geringe Menge eines festen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Körpers von unbekannter Natur gefärbt ist und von diesem durch kurzes Erwärmen mit einer kleinen Menge alkoholischen Kalis befreit werden kann.

Die Ausbeute an dem Ester beträgt 80 pCt der berechneten Menge.

Der reine Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureester ist ein farbloses und geruchloses, dünnes Öl vom Siedepunkt 108° (6 mm). Er reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und absorbiert an der Luft rapid Sauerstoff unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. In geschlossenen Gefäßen, aus denen die Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, hält er sich unverändert.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali (unter Luftabschluß) spaltet der frisch destillierte Ester keine Spur Chlorwasserstoff ab, sondern wird glatt zu Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäure verseift, die aus Essigäther oder Benzol in großen, glänzenden, farblosen Prismen kristallisiert und sich an der Luft ebenso leicht oxydiert wie ihr Ester.

Beispiel 2.

Reduktion der Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäure zu Δ 4-Cyklogeraniumsäure.

1 Teil Ester wird durch mehrstündiges Kochen mit 1 Teil Ätzkali und 2 Teilen Alkohol verseift. Man verdünnt hierauf mit 20 Teilen Alkohol, erhitzt die klare Lösung zum Sieden und trägt nach und nach 1 $\frac{1}{2}$ Teile Natrium ein. Nach dem Verschwinden des Metalls wird die farblose, durch ausgeschiedenes feinpulveriges Kochsalz stark getrübe Lösung mit Wasser verdünnt und der Alkohol im Wasserdampfstrom übergetrieben. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der erkalteten alkalischen Lösung die Δ 4-Cyklogeraniumsäure als gelbliches, sofort schön kristallinisch erstarrendes Öl. Die Säure kann abgesaugt und ausgewaschen oder durch Ausschütteln mit Äther isoliert werden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus heißem Essigester oder Ligroin wird sie vollkommen rein erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Δ 4-Cyklogeraniumsäure läßt sich aus dem Chlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureester auch in der Weise darstellen, daß man letzteren zunächst durch Kochen mit

alkoholischem Kali verseift, den Alkohol alsdann im Wasserdampfstrom überdestilliert und die zurückbleibende alkalische Lösung unter Erwärmen so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe der Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen schnell kristallinisch erstarrenden Niederschlag von Δ 4-Cyklogeraniumsäure gibt. Die Isolierung der Säure erfolgt wie oben beschrieben.

Die Δ 4-Cyklogeraniumsäure ist in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton leicht löslich. Aus heißem Essigäther oder Ligroin kristallisiert sie beim Erkalten in großen, wohlausgebildeten, glasglänzenden Prismen, die bei 102 bis 102,5° schmelzen. Die Lösung der Säure in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte augenblicklich.

Im Vakuum (6 mm) siedet sie unzersetzt bei 123,5°; das wasserklare Destillat erstarrt erkaltend sofort zur harten Kristallmasse.

Die Säure addiert genau 2 Atome Brom. Das Dibromadditionsprodukt unterscheidet sich von der Dibromdihydro- α -cyklogeraniumsäure Tiemanns durch seine Unbeständigkeit, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekul Bromwasserstoff abspaltet und sich in eine Monobrom- Δ -cyklogeraniumsäure verwandelt.

Der Äthylester der Δ 4-Cyklogeraniumsäure $C_9H_{15}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$, durch Kochen der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Jodäthyl dargestellt, ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedepunkt 94° (6 mm). Derselbe Ester entsteht auch durch Reduktion des Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureesters mit Natrium und Alkohol, doch bilden sich daneben durch gleichzeitige Reduktion des $COOC_2H_5$ erhebliche Mengen des Carbinols $C_9H_{15}\cdot CH_2\cdot OH$.

Das Anilid der Δ 4-Cyklogeraniumsäure $C_9H_{15}\cdot CO\cdot NHC_6H_5$ bildet farblose Nadeln, die in heißem Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Schmelzpunkt 157 bis 157,5°.

Die Δ 4-Cyklogeraniumsäure soll zur Darstellung von Iron dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Δ 4-Cyklogeraniumsäure (1, 3, 3-Trimethylcyklohexen[4]-karbonsäure[2]) und deren Estern, darin bestehend, daß aus Isophoronkarbonsäureester und Phosphorpentachlorid zunächst Monochlordehydro- Δ 2,4-cyklogeraniumsäureester hergestellt und dieser direkt oder nach vorübergehendem Verseifen mit Natrium oder Natriumamalgam behandelt wird.

No. 165894. (H. 29511.) Kl. 12 o. HEINE & CO. IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol).

Vom 17. Dezember 1902.

Ausgelegt den 24. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Nach Bertram und Gildemeister (Journ. f. prakt. Chemie [2] 49, 193) und Stephan (Journ. f. prakt. Chemie [2] 58, 109) geht Linalool durch Einwirkung von organischen Säuren, z. B. Essigsäure, bei Gegenwart von Mineralsäuren (Schwefelsäure) oder von organischen Säureanhydriden, z. B. Essigsäureanhydrid, und Verseifung in Geraniol und bei 35° schmelzendes d-Terpineol über. Dieses Geraniol läßt sich nach Stephan (a. a. O.) durch Behandeln mit gepulvertem wasserfreiem Chlorcalcium und Auswaschen der entstandenen Geraniolchlorcalciumverbindung mit wasserfreiem Äther isolieren. Auch das von Barbier (Compt. rend. 116, 1200; 117, 120) aus Linalool in der vorstehend angegebenen Weise erhaltene und zuerst als neuer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ angesprochene „Licarhodol“ ist nach vorgenannten Forschern ein Gemenge von Geraniol und Terpeneol.

Es wurde nun gefunden, daß aus Linalool sowohl durch Essigsäure und Schwefelsäure wie auch durch Essigsäureanhydrid der gemäß Patent 150595 erhältliche Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$, der den Namen Nerol erhalten hat, gewonnen wird.

Die Darstellung des Nerols aus Linalool wird durch folgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1.

2 kg Linalool (oder Coriandrol) werden in 5 kg Eisessig gelöst und bei guter Kühlung allmählich mit einer Lösung von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in 100 g Eisessig unter Umrühren versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und das abgehobene Öl mit einer Lösung von 500 g Ätzkali in 3 kg 90prozentigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmung auf dem Wasserbade verseift. Das verseifte und gut gewaschene Öl wird weiter mit Dampf rektifiziert und dann im Vakuum in der Weise fraktioniert, daß die bei der Einwirkung der Eisessig-Schwefelsäure entstandenen Terpene und unverändertes Linalool in der Hauptsache entfernt werden. Die höher siedenden Anteile, welche vorwiegend aus Terpeneol, Geraniol und Nerol bestehen, (etwa 50 pCt des verseiften Öles) werden mit gleichen Teilen Phthalsäureanhydrid und Benzol etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Hierbei gehen nur die primären Alkohole in

saure Phthalsäureester über, während andere Alkohole nicht reagieren. Aus dem Reaktionsgemisch entfernt man das unangegriffene Anhydrid durch Ausfrierenlassen unter Zugabe von 1 bis 2 Teilen Petroläther und Absaugen und befreit das Filtrat von Benzol und Petroläther durch Destillation. Die zurückbleibenden sauren Phthalsäureester, welche eine dickflüssige Masse bilden, werden in verdünnter Sodalösung gelöst und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis die Extrakte geruchlos geworden sind. Alsdann fällt man die Lösung der phthalestersauren Natronsalze mit verdünnter Schwefelsäure, zieht die freien Phthalestersäuren mit Äther aus und verseift sie mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die durch Zusatz von Wasser ausgefallenen primären Alkohole werden im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert. Diese Alkohole bestehen aus Geraniol und Nerol. Durch mehrfaches Behandeln dieses Gemisches mit etwa gleichen Teilen feingepulvertem wasserfreiem Chlorcalcium, mit welchem nur das Geraniol eine in Petroläther unlösliche Verbindung eingeht, und Rektifizieren des aus der petrolätherischen Lösung, nach Abtreibung des Petroläthers verbleibenden Öles wird das Nerol $C_{10}H_{18}O$ erhalten. Die Ausbeute an letzterem beträgt 5 bis 10 pCt.

Anstatt das bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Linalool entstandene und danach verseifte Reaktionsprodukt erst zu fraktionieren, kann man es natürlich auch direkt mit Phthalsäureanhydrid, wie oben beschrieben, behandeln.

Beispiel 2.

2 kg Linalool werden mit 3 kg Essigsäureanhydrid 10 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Das mit Wasser ausgefallene Reaktionsprodukt wird mit alkoholischem Kali, analog dem Beispiel 1 verseift, und in gleicher Weise, wie dort beschrieben, auf Nerol weiter verarbeitet. Die Ausbeute an letzterem beträgt 15 bis 20 pCt.

An Stelle von reinem Linalool oder Coriandrol können auch natürliche oder vorgereinigte ätherische Öle, welche diese Verbindungen enthalten oder durch Zerlegung gewonnen lassen, für die Darstellung des Nerols Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) aus dem durch Verseifung der Einwirkungsprodukte von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder linaloolhaltige Öle erhaltenen Gemisch von Terpenalkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem Alkoholgemisch durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid oder

von Anhydriden anderer zweibasischer Säuren die sauren Ester der primären Alkohole herstellt, diese nach vorausgegangener Reinigung mit Alkalien verseift, das Produkt im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert und aus dem so erhaltenen Gemisch des Alkohols mit Geraniol das letztere durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorcalcium entfernt.

No. 165895. (H. 29748.) Kl. 12 o. HEINE & CO. IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol).

Zusatz zum Patente 165894 vom 17. Dezember 1902.

Vom 16. Januar 1903.

Ausgelegt den 24. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Nach dem Verfahren des Patents 165894 wird durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder solches enthaltende ätherische Öle Nerol erhalten, das man mittelst Phthalsäureanhydrid oder der Anhydride anderer zweibasischer Säuren aus dem Reaktionsprodukt isolieren kann. Es hat sich nun gezeigt, daß an Stelle von Linalool auch dessen Ester mit Essigsäure und anderen Fettsäuren bezw. Öle, welche, wie z. B. Petitgrainöl, diesen Alkohol und dessen Ester enthalten, zur Gewinnung des Nerols verwendet werden können, wobei unter Linalool alle diejenigen ungesättigten aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ zu verstehen sind, welche bei etwa 195 bis 200° C sieden und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben, also auch Coriandrol, Nerolol, Lavendol, Aurantiol und andere.

Die Darstellung des Nerols aus den Estern des Linalools sowie den diese Verbindungen enthaltenden ätherischen Ölen erfolgt in analoger Weise wie bei dem Verfahren des Patents 165894.

Beispiel 1.

2 kg technisches Linalylacetat (etwa 80 pCt Ester enthaltend) werden mit 1½ kg Essigsäure etwa 8 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wird mit alkoholischem Kali

analog dem Beispiel 1 in der Beschreibung des Patents 165894, verseift und in gleicher Weise, wie dort beschrieben, auf Nerol weiter verarbeitet. Die Ausbeute beträgt etwa 15 pCt.

Beispiel 2.

2 kg Petitgrainöl (rohes oder rektifiziertes bezw. fraktioniertes) werden mit 1½ kg Essigsäureanhydrid etwa 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefällten Reaktionsproduktes erfolgt nach Beispiel 1. Ausbeute 10 bis 20 pCt.

Beispiel 3.

An Stelle des Linalools in Beispiel 1 der Beschreibung des Patents 165894 werden 2 kg technisches Linalylacetat (etwa 80 pCt Ester enthaltend) angewandt; im übrigen wird wie dort angegeben verfahren. Ausbeute 5 bis 10 pCt.

Patent-Anspruch:

Die Anwendung des durch Patent 165894, Kl. 12 o geschützten Verfahrens der Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) auf die Verarbeitung der Einwirkungsprodukte von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf die Ester des Linalools oder ätherische Öle, welche diese Ester enthalten.

No. 165896. (H. 30099.) Kl. 12 o. HEINE & CO. IN LEIPZIG.

Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols C₁₀H₁₈O (Nerol).*Zusatz zum Patente 165894 vom 17. Dezember 1902.*)*

Vom 16. Januar 1903.

Ausgelegt den 24. Juli 1905. — Erteilt den 23. Oktober 1905.

Nach dem Verfahren des Patents 165894 wird durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder solches enthaltende ätherische Öle Nerol C₁₀H₁₈O erhalten, das man mittelst Phthalsäureanhydrid oder der Anhydride anderer zweibasischer Säuren aus dem Reaktionsprodukt isolieren kann. Gemäß Patent 165895, Kl. 12 o lassen sich in analoger Weise auch die Ester des Linalools sowie diese Körper enthaltende ätherische Öle auf Nerol verarbeiten.

Es wurde nun weiter gefunden, daß bei der Umwandlung der vorgenannten Verbindungen in Nerol nach dem Verfahren des Hauptpatents an Stelle von Eisessig und Schwefelsäure auch andere Fettsäuren und andere Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, oder analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid, treten können; auch wird die Umwandlung bereits bewirkt durch organische Säuren allein, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, welche man bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder mit oder ohne Anwendung von Druck, einwirken läßt. Weiter kann auch die Wirkung des in der Beschreibung des Hauptpatents genannten Essigsäureanhydrids durch Zusatz eines Acetats, z. B. Natriumacetat, unterstützt werden. Auch kann man das Essigsäureanhydrid durch Anhydride anderer Fettsäuren oder aromatischer Säuren, so z. B. Phthalsäureanhydrid, ersetzen, welche für sich oder in Gegenwart von Acetaten oder den Salzen anderer organischer Säuren zur Anwendung kommen. Die Benutzung des Phthalsäureanhydrids an Stelle von Essigsäureanhydrid zur Umlagerung des Linalools bezw. der Substitutionsprodukte dieses Körpers bietet den Vorteil der Ersparnis eines anderen Säureanhydrids, indem ja gleich der zur Reinigung besonders geeignete Phthalsäureester gebildet wird. In allen genannten Fällen kann die Umlagerung durch Anwendung von Druck beschleunigt werden.

Schließlich kann man die erhaltenen sauren Phthalsäureester oder sauren Ester anderer zweibasischer Säuren der in dem Reaktionsprodukt vorhandenen primären Alkohole auch in der Weise reinigen, daß man, anstatt sie in

verdünnter Sodalösung zu lösen und mit Äther auszuschütteln, das Gemisch der Phthalestersäuren von den nicht in Reaktion getretenen öligen Verunreinigungen durch Destillation mit Wasserdampf bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck trennt, wobei die flüchtigen Verunreinigungen übergehen, während die so gut wie nicht flüchtigen Estersäuren zurückbleiben. Diese Arbeitsweise gestattet auch die Gewinnung der bei Bildung der sauren Ester gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden neutralen Ester der primären Alkohole. In analoger Weise lassen sich auch Ester höherer Fettsäuren oder aromatischer Säuren, welche dann entstehen, wenn solche Säuren zur Bildung des Nerols verwendet werden und welche mit Wasserdampf schwer oder nicht flüchtig sind, wie z. B. der Benzoessäureester des Nerols, reinigen.

Beispiel 1.

Darstellung aus Linalool und Eisessig: 2 kg Linalool (-Licareol aus Öl von Bois de Rose femelle) werden mit 2 kg Eisessig 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefallenen Reaktionsproduktes erfolgt nach Beispiel 1 in dem Hauptpatent 165894, Kl. 12 o. Ausbeute an Nerol etwa 5 bis 10 pCt.

Beispiel 2.

Darstellung aus Linalool, Eisessig und Natriumacetat unter Druck: 2 kg Linalool werden mit 1,2 kg Eisessig und 1 kg trockenen Natriumacetats 6 Stunden auf 160 bis 180° C im Autoklaven erhitzt. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefallenen Reaktionsproduktes erfolgt nach Beispiel 1. Ausbeute etwa 10 pCt.

Beispiel 3.

Verwendung von Linalool, Eisessig und Eisenchlorid: 2 kg Linalool werden in 1½ kg Eisessig gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von ¼ kg Eisenchlorid in der doppelten Menge Eisessig versetzt. Nach etwa 3 bis 4 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird

*) Früheres Zusatzpatent: 165895.

das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und weiter wie in Beispiel 1 verarbeitet. Ausbeute etwa 5 pCt.

Beispiel 4.

Verwendung von Linalylacetat, Eisessig und Phosphorsäure: 2 kg technisches Linalylacetat (70 bis 80 prozentig) werden mit 1 $\frac{1}{2}$ kg Eisessig vermischt und mit einer Lösung von 0,150 kg Phosphorsäure (spez. Gewicht 1,700) in 0,300 kg Eisessig unter Kühlung versetzt und das Ganze etwa 30 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung des mit Wasser ausgefallten Reaktionsproduktes erfolgt nach Beispiel 1. Ausbeute an Nerol etwa 5 pCt.

Beispiel 5.

Verwendung von Linalylacetat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: 2 kg Linalylacetat werden mit 1 $\frac{1}{2}$ kg Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ kg wasserfreiem essigsäurem Natrium 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das mit Wasser ausgefallte Reaktionsprodukt wird nach Beispiel 1 weiter verarbeitet. Ausbeute an Nerol 15 bis 20 pCt.

Beispiel 6.

Verwendung von Petitgrainöl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: 2 kg Petitgrainöl (rohes oder rektifiziertes, oder fraktioniertes, oder verseiftes und rektifiziertes) werden mit 2 kg Essigsäureanhydrid und $\frac{1}{2}$ kg trockenem Natriumacetat 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung des mit Wasser ausgefallten Reaktionsproduktes erfolgt nach Beispiel 1. Ausbeute 15 bis 20 pCt.

Beispiel 7.

Verwendung von Linalool, Eisessig und Phthalsäureanhydrid: 2 kg Linalool werden mit 2 kg Eisessig und 1 kg Phthalsäure-

anhydrid 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da hierbei die gebildeten primären Alkohole (Geranial, Nerol) in ihre sauren Phthalsäureester direkt übergehen, so fällt die in Beispiel 1 des Hauptpatents 165894, Kl. 12o vorgesehene Verseifung des Reaktionsproduktes und nachfolgende Phthalisierung fort. Aus dem Reaktionsprodukt wird demnach das unangegriffene Anhydrid durch Ausfrierenlassen unter Zugabe von 1 bis 2 Teilen Petroläther und Absaugen entfernt und das nach Abdestillieren des Petroläthers zurückbleibende Öl mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei die sauren Phthalsäureester in Lösung gehen. Die weitere Reinigung der Lösung der phthalester-sauren Natriumsalze und Verarbeitung auf Nerol erfolgt dann weiter, wie in Beispiel 1 des Hauptpatents 165894, Kl. 12o beschrieben. Ausbeute 5 bis 10 pCt.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 165894 und 165895, Kl. 12o geschützten Verfahrens zur Darstellung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ (Nerol) aus Linalool und seinen Estern, sowie diese Körper enthaltenden ätherischen Ölen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Essigsäure und Schwefelsäure andere Fettsäuren und Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, oder den letzteren analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid oder organische Säuren allein, so Essigsäure oder Ameisensäure, mit oder ohne Unterstützung der Reaktion durch Anwendung von Acetaten oder von Druck, und an Stelle von Essigsäureanhydrid allein dieses Anhydrid in Gegenwart von Acetaten, wie Natriumacetat, oder an Stelle von Essigsäureanhydrid Anhydride anderer Fettsäuren oder aromatischer Säuren, sei es für sich oder in Gegenwart von Acetaten oder den Salzen anderer organischer Säuren, verwendet.

PATENTANMELDUNG Z. 4790. KL. 12o. DR. OTTO ZEITSCHEL IN HAMBURG.

Verfahren zur Darstellung primärer Terpenalkohole der Formel $C_{10}H_{17}(OH)$ aus ätherischen Ölen, welche Linalool oder Coriandrol oder ihre Ester enthalten.

Vom 9. Februar 1905.

Ausgelegt den 24. Juni 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung primärer Terpenalkohole der Formel $C_{10}H_{17}(OH)$ aus äthe-

rischen Ölen, welche Linalool oder Coriandrol oder ihre Ester enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangs-

materialien in der Kälte mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, die entstandenen Halogenverbindungen entweder unmittelbar in Gegenwart von Wasser zu den Alkoholen verseift oder durch Einwirkung von Salzen organischer

Säuren in die entsprechenden Ester überführt, die man dann der Verseifung unterwirft.

Fr. P. 374405 vom 8. Februar 1907.

No. 184230. (A. 12814.) Kl. 12 o.
AKTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylol und von Tertiärbutyltoluol.

Vom 2. Februar 1906.

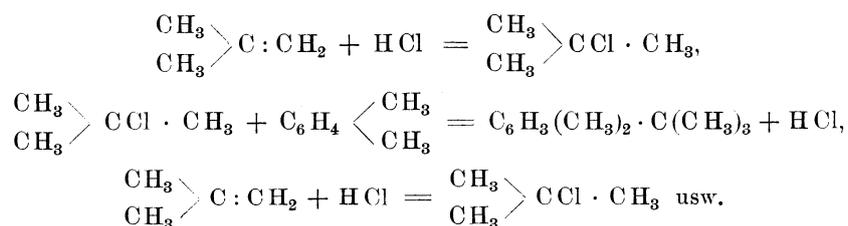
Ausgelegt den 24. Dezember 1906. — Erteilt den 18. März 1907.

Tertiärbutylxylol findet als Ausgangsmaterial für künstlichen Moschus technische Verwendung. Die Darstellung desselben nach den Angaben der französischen Patentschrift 208872 und der britischen Patentschrift 15687/1890 aus m-Xylol, Isobutylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure verläuft nicht befriedigend, da ein unreines Produkt entsteht und die Ausbeute nur gering ist. Die Methode von Goldschmidt durch Erhitzen von m-Xylol, Isobutylalkohol und Chlorzink liefert auch keine günstigen Ergebnisse. Nach den Angaben von E. Noelting, Ber. d. D. chem.

Ges. XXV, 792, soll die Friedel-Crafts'sche Methode bei weitem die vorteilhafteste für die Darstellung von Tertiärbutylxylol sein.

Es wurde nun gefunden, daß Tertiärbutylxylol in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht, wenn Isobutylengas durch Xylol und wenig Aluminiumchlorid durchgeleitet wird. Zum Einleiten der Reaktion wird nur kurze Zeit ein Salzsäurestrom durchgeleitet oder ein kleines Quantum von Isobutylchlorid oder Tertiärbutylchlorid zugegeben.

Die Reaktion verläuft im folgenden Sinne:



Es ist zwar bereits bekannt, bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion an Stelle des betreffenden Halogenalkyls den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff zu benutzen (vergl. Patentschrift 62362 und Ber. d. D. chem. Ges. 32, S. 1122). Im vorliegenden Falle war dies aber noch nicht geschehen, obgleich man hierbei statt des teuren tertiären Butylchlorids das leicht zugängliche Isobutylen (nach Lermontow Annalen 196, 117) verwenden kann. Ob sich hierbei ein günstiges Resultat erzielen lassen würde, war nicht vorauszusehen; Versuche haben jedoch gezeigt, daß man bei einem sehr geringen Verbrauch an Aluminiumchlorid in fast theoretischer Ausbeute ein Produkt erhält, das nahezu frei von hochsiedenden Nebenprodukten ist, während bei Anwendung von Tertiärbutylchlorid nur eine ganz unzureichende Ausbeute erhalten wird.

Beispiel 1:

In drei Woulffschen Flaschen werden je 5 kg m-Xylol, 200 g Aluminiumchlorid, 50 g Butylchlorid vorgelegt und bei etwa 10° ein langsamer Strom von Isobutylengas in der Weise eingeleitet, daß das Gas, welches in der ersten Flasche nicht absorbiert wird, von der zweiten bzw. dritten aufgenommen werden kann. Wenn in der ersten Flasche kein Gas mehr aufgenommen wird, wird die Flasche entleert, wieder von neuem beschickt und als dritte Flasche angeschlossen usw. Der Inhalt von mehreren Flaschen wird mit Wasser gewaschen, das Öl abgeschieden und der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Produkt siedet bei 200 bis 203°. Der Verlauf wird bei weiteren Operationen an Stelle von Xylol wieder benutzt.

Statt Butylchlorid kann Butylbromid genommen werden oder Salzsäure bezw. Brom-

wasserstoffsäure kurze Zeit durch die Apparatur geleitet werden. Das Aluminiumchlorid kann ganz oder teilweise durch Magnesiumchlorid, Chlorzink, Eisenchlorid und ähnliche Körper oder deren Bromide ersetzt werden. Die Menge der Kondensationsmittel und die Reaktionstemperatur können stark verändert werden.

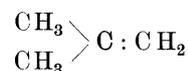
Beispiel 2.

Im gleichen Apparate wie in Beispiel 1 werden je 5 kg Toluol und 200 g Aluminiumchlorid vorgelegt, durch die Apparatur wird Chlorwasserstoffgas etwa $\frac{1}{4}$ Stunde und Isobutylen-gas so lange durchgeleitet, bis das Gas in der ersten Flasche nicht mehr aufgenommen wird. Die Flasche wird ausgewechselt, neu beschickt und wieder als dritte Flasche angeschlossen usw. Der Inhalt von mehreren Flaschen wird weiter so behandelt, wie in Beispiel 1 angegeben ist. Das herausfraktionierte Produkt

siedet bei 187° bis 190° . Der Vorlauf wird zum Beschicken von neuen Flaschen statt Toluol benutzt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylool und Tertiärbutyltoluol, darin bestehend, daß man Isobutylen



auf m-Xylool oder Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnliche Kondensationsmitteln einwirken läßt, wobei man zur Einleitung der Reaktion anfangs entweder Chlorwasserstoff durchleitet oder eine geringe Menge Halogenbutyl zugibt.

Fr. P. 372603 vom 15. Dezember 1906.

No. 175662. (C. 10618.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK UERDINGEN LIENAU & CO.
UND DR. W. NASCHOLD IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid.

Vom 19. März 1902.

Ausgelegt den 2. Januar 1906. — Erteilt den 27. August 1906.

Die technische Verwendung des Pinenhydrochlorids (auch salzsaures Terpentinöl oder künstlicher Kampfer genannt) ist bis jetzt hauptsächlich daran gescheitert, daß das in der bisher üblichen Weise dargestellte Produkt nicht bleibend neutral zu erhalten ist, wenn nicht unverhältnismäßig kostspielige und unvorteilhafte Reinigungsverfahren angewendet werden, wie z. B. mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol. Die Bildung von Säuren beim Aufbewahren des in der bekannten Weise hergestellten Pinenhydrochlorids wird in erster Linie durch die Anwesenheit von bei der Darstellung regelmäßig entstehenden Nebenprodukten veranlaßt, welche leicht Chlorwasserstoff abspalten, während das Pinenhydrochlorid selbst ein verhältnismäßig beständiger Körper ist, der erst bei höherer Temperatur und durch energisch wirkende Mittel in erheblichem Maße zerlegt wird. Der wiederholt gemachte Vorschlag, durch Neutralisieren der vorhandenen freien Säure mit Alkalien und darauf folgende Destillation oder Sublimation ein brauchbares Präparat zu erhalten, hat nicht zum Ziele geführt, weil hierdurch nur die Entfernung der im Augenblick der Behandlung vorhandenen freien Säure erzielt werden konnte, während

die Bildung freier Salzsäure durch Zersetzung der Nebenprodukte beim Aufbewahren überhaupt nicht oder ganz unvollkommen und unzureichend vermieden wurde.

Das vorliegende Verfahren, welches die Erzielung eines beim Aufbewahren bleibend neutralen Pinenhydrochlorids bezweckt, beruht auf der neuen Beobachtung, daß die Chlorwasserstoff leicht abspaltenden Nebenprodukte, die aus der Darstellung dem Pinenhydrochlorid anhaften und die Ursache der mangelhaften Haltbarkeit des Produktes sind, durch vorsichtige Verseifung beseitigt werden können. Entsprechend dieser neuen Beobachtung besteht das vorliegende Verfahren darin, daß man das rohe oder beliebig vorgereinigte Pinenhydrochlorid der Einwirkung verseifender Mittel unterwirft, indem man derartige Bedingungen bei der Einwirkung innehält, daß nur die Nebenprodukte zersetzt werden, und zwar hinreichend vollständig, das Pinenhydrochlorid aber in der Hauptsache unangegriffen bleibt. Um festzustellen, daß das Pinenhydrochlorid nicht erheblich angegriffen wird, kann man einfache Gegenversuche mit reinem Material anstellen. Falls man eine anderweitige Reinigung folgen läßt, so genügt es, die Verseifung so

weit durchzuführen, daß das Endprodukt keine unverseiften Anteile mehr aufweist.

Für das vorliegende Verfahren sind die bekannten Verseifungsmittel verwendbar. In erster Linie kommen Wasser, verdünnte Säuren, Alkalien, Erdalkalien und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien in Betracht. Die Temperatur wird zweckmäßig so hoch gewählt, daß das angewendete rohe Pinenhydrochlorid vollständig verflüssigt ist. Bei einer niederen Temperatur bleibt die Verseifung leicht unvollständig oder erfordert zu lange Zeit. Man arbeitet vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 80 bis 100° C und befördert die Einwirkung durch inniges Mischen mittelst Rührwerks oder dergl. Wegen der Flüchtigkeit des Produktes sind geschlossene Gefäße empfehlenswert. Die anzuwendenden Mengenverhältnisse schwanken nach der Beschaffenheit des Rohproduktes und sind leicht im Einzelfalle von dem Sachverständigen zu ermitteln. Das Ende der Operation kann beispielsweise daran erkannt werden, daß eine Probe beim Kochen mit verdünntem, säurefreiem Alkohol keine erheblichen Mengen von freier Säure mehr ergibt. Besser ist es, an einer nicht zu kleinen Probe in üblicher Weise die Verseifungszahl zu bestimmen und sie mit derjenigen des reinen Pinenhydrochlorids zu vergleichen, die man unter gleichen Verseifungsbedingungen ein für allemal ermittelt.

Das reine Pinenhydrochlorid ist an und für sich unter den für die Bestimmung von Verseifungszahlen üblichen Bedingungen nicht absolut unveränderlich, sondern wird allmählich in geringem Maße zerlegt. Man findet also einen gewissen, wenn auch sehr kleinen Verbrauch an Alkali, der abhängig ist von den Versuchsbedingungen und bei genauem Arbeiten nicht vernachlässigt werden darf.

Beispiel:

Man kocht 5 g reines, aus Alkohol mehrfach umkristallisiertes Pinenhydrochlorid mit einer gemessenen Menge kohlenstofffreier Normallauge und einer zur Lösung ausreichenden gemessenen Menge Alkohol 30 Minuten lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, kühlt ab, verdünnt mit einer gemessenen Menge reinen kohlenstofffreien Wassers und titriert mit Normalensäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zurück. Aus dem Verbrauch an Normalalkali berechnet man in üblicher Weise die für die gewählten Versuchsbedingungen gültige Verseifungszahl des reinen Pinenhydrochlorids.

Darauf bestimmt man genau unter gleichen Bedingungen die Verseifungszahl des zu verarbeitenden Produktes. Nach letzterer be-

rechnet man die zur Verseifung erforderliche Menge Sodalösung beliebiger Konzentration.

Zur Ausführung der Verseifung benutzt man einen Apparat, der mit Heizmantel, Gasableitungsrohr und Rührwerk oder einer sonstigen zum Mischen von Flüssigkeiten geeigneten Vorrichtung versehen ist. In diesen Apparat bringt man das Rohprodukt und etwas mehr als die wie vorstehend berechnete Menge Sodalösung.

Ergibt sich beispielsweise bei Bestimmung der Verseifungszahl ein Verbrauch von 10 mg KOH für 1 g Rohprodukt, so verwendet man auf 100 kg Rohprodukt etwa 40 kg oder mehr an 5 prozentiger Sodalösung.

Man rührt das Gemisch unter Erwärmen auf 80 bis 100° C so lange, bis eine herausgenommene, durch Waschen von anhaftender Soda befreite und ausgeschleuderte Probe keine höhere Verseifungszahl mehr ergibt als reines Pinenhydrochlorid. Ist dieser Punkt bei Anwendung von 40 kg Substanz nach etwa 12 bis 24 Stunden erreicht, so läßt man das Gemisch sich scheiden, trennt und wäscht das Produkt in üblicher Weise.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene Produkt behält bei vorsichtigem Aufbewahren seine neutrale Reaktion für längere Zeit.

Ein Nachteil desselben besteht darin, daß es erhebliche Mengen öligter Körper enthält, welche den Schmelzpunkt herabdrücken und die technische Brauchbarkeit beeinträchtigen.

Die Entfernung der öligen Körper durch Destillation, Sublimation oder mechanische Abscheidung gelingt nur unbefriedigend, da einerseits Siedepunkt und Flüchtigkeit der Öle nur wenig von denjenigen des Hauptproduktes abweichen, während andererseits eine große gegenseitige Löslichkeit des Pinenhydrochlorids und der Öle vorhanden ist.

Während also die genannten Methoden, für sich allein angewendet, erhebliche Verluste an reinem Material bedingen, hat es sich gezeigt, daß die Abtrennung der öligen Nebenprodukte durch Destillation mit Wasserdampf oder Sublimation unter Erzielung einer guten Ausbeute an Pinenhydrochlorid fast vollständig gelingt, wenn die öligen Körper chemisch in geeigneter Weise so verändert werden, daß ihre Flüchtigkeit für sich oder mit Wasserdämpfen verhältnismäßig sehr gering wird. Eine derartige Veränderung läßt sich erzielen auf Grund der Beobachtung, daß die genannten öligen Körper wenig stabile organische Verbindungen sind, welche durch die hierfür bekannten stark wirkenden Agentien, insbesondere solche von saurem Charakter, leicht eine fast vollständige Verharzung erleiden. Bei Ausführung der Verharzung sind wiederum die Bedingungen so zu wählen, daß eine nennenswerte Einwirkung der be-

nutzten Mittel auf das Pinenhydrochlorid nicht stattfindet.

Man erwärmt z. B. das verseifte Produkt oder die in beliebiger Weise daraus abgetrennten öligen Anteile mit Schwefelsäure von ungefähr spezifischem Gewicht 1,5 unter Rühren auf 80 bis 100° C. Die Dauer der Einwirkung hängt von dem Ölgehalte des Produktes, der Menge und Konzentration der Säure und der Intensität des Mischens ab und kann leicht durch Versuche ermittelt werden. Hierauf wird das von der Säure getrennte Produkt beispielsweise mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Anstatt Schwefelsäure kann man mit wesentlich gleichem Erfolge beispielsweise Phosphorsäure anwenden, doch wird man schon der Wohlfeilheit halber Schwefelsäure bevorzugen.

Mit der Verharzung der öligen Bestandteile kann die Operation der Verseifung derartig verbunden werden, daß Verseifung und Verharzung zugleich bewirkt werden. Die verharzenden Mittel, z. B. die Schwefelsäure, wirken dann auf das verwendete Rohprodukt zugleich verseifend und verharzend. Die Vereinigung der Operationen führt aber insofern einen Übelstand mit sich, als infolge des unvermeidlichen Auftretens von freier Salzsäure die Apparate leicht angegriffen werden. In den meisten Fällen wird es daher vorteilhaft sein, für die Verseifung das Reaktionsgemisch alkalisch oder neutral zu halten und die Verharzung der Öle mittelst Schwefelsäure besonders vorzunehmen.

In allen Fällen kann, wenn ein reines Produkt von weißer Farbe und hohem Schmelzpunkt gewünscht wird, eine weitere Reinigung nach den hierfür bekannten Verfahren, wie Destillation, Sublimation und dergl., folgen.

Um die Verseifung der im rohen Pinenhydrochlorid enthaltenen Nebenprodukte zu verfolgen, wurden u. a. die in folgendem beschriebenen Vergleichsversuche angestellt.

Hierbei wurde die Verseifungszahl bestimmt durch ein viertelstündiges Kochen von 5 bis 10 g Substanz mit 50 ccm Alkohol und einer gemessenen Menge $\frac{1}{2}$ Normalalkalilauge, Zu-

satz von 50 ccm Wasser und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure. Der Verbrauch an $\frac{1}{2}$ Normallösung wurde umgerechnet auf mg KOH für 1 g Substanz. Der so gefundene Wert ist als „Verseifungszahl“ bezeichnet.

	Ver- seifungs- zahl
1. Reines Pinenhydrochlorid	0,4; 0,6
2. Roh. Pinenhydrochlorid, Gesamtprod.	45,9
3. „ „ „ über Soda- lösung destilliert und ausgeschleudert	
a) fester Anteil	3,4
b) flüssiger Anteil	26,6
4. Roh. Pinenhydrochlorid über verd. Natronlauge destilliert, abgetropfte Kristallmasse mit Öl durchsetzt . . .	9,8
5. Roh. Pinenhydrochlorid 24 Stunden mit dem gleichen Volumen Soda- lösung intensiv bei etwa 95° geführt	
a) Gesamtprodukt	1,1
b) ausgeschleuderter fester Anteil .	0,6
6. ebenso mit Wasser statt Sodalösung	
a) Gesamtprodukt	1,4
b) ausgeschleuderter fester Anteil .	0,6

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von haltbarem neutralem Pinenhydrochlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man rohes oder vorgereinigtes Pinenhydrochlorid mit hydrolytisch wirkenden Agentien so lange behandelt, bis eine Probe des Produktes beim Vergleich mit reinem Pinenhydrochlorid ergibt, daß eine leichtere Abspaltung von Chlorwasserstoff als beim reinen Pinenhydrochlorid nicht mehr erfolgt, ohne oder mit gleichzeitiger oder nachfolgender Behandlung mit polymerisierenden Agentien, z. B. mäßig konzentrierter Schwefelsäure.

Fr. P. 328009 vom 27. Juni 1902 und Zusatz vom 19. Dezember 1902. E. P. 14189 vom 25. Juni 1903. A. P. 747629 vom 2. Oktober 1903 (W. Naschold).

No. 182044. (C. 11256.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK UERDINGEN LIENAU & CO.
UND DR. W. NASCHOLD IN UERDINGEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Pinenhydrochlorid.

Zusatz zum Patente 175622 vom 19. März 1902.

Vom 16. November 1902.

Ausgelegt den 5. November 1906. — Erteilt den 21. Januar 1907.

Gemäß dem Hauptpatent ist behufs Erzielung einer hohen Reinheit des Pinenhydrochlorids und einer guten Ausbeute die möglichst vollständige Entfernung öligter Nebenprodukte anzustreben. Es wurde nun gefunden, daß zu dieser Trennung mit Vorteil konzentrierte Schwefelsäure herangezogen werden kann.

Die vorliegende Ausbildung der durch das Hauptpatent geschützten Erfindung beruht auf folgenden neuen Beobachtungen: Pinenhydrochlorid ist bei gewöhnlicher und selbst noch bei mäßig erhöhter Temperatur verhältnismäßig sehr beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure und darin so gut wie unlöslich. Die öligen Nebenprodukte dagegen werden unter gleichen Bedingungen größtenteils von der Säure unter Verharzung aufgelöst. Somit kann konzentrierte Schwefelsäure als verharzendes Agens im Sinne des Hauptpatents verwendet werden. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt weit schneller als verdünnte und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Nebenprodukte ein. Statt des nach dem Hauptpatent erforderlichen anhaltenden Rührens mit mäßig konzentrierter Säure in der Wärme hat man nur noch nötig, das Material bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentrierter Säure zu vermischen. Es ist gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die Hauptmenge der Nebenprodukte durch mechanische Scheidung zu entfernen, während man bei der in dem Hauptpatent beschriebenen Ausführung der Verharzung ausschließlich auf nachfolgende Destillation oder Sublimation angewiesen ist. Es wird sich meist empfehlen, diese gleichwohl folgen zu lassen, wenn man ein völlig reines und farbloses Präparat erzielen will, das frei ist von nicht- oder schwerflüchtigen Anteilen. Die Destillation oder Sublimation verläuft alsdann wesentlich glatter und einfacher, wenn zuvor die Beimengungen in der Hauptsache mechanisch entfernt sind.

Beispiel 1.

Das gemäß dem Hauptpatent mit verseifenden Mitteln behandelte Pinenhydrochlorid wird unter Vermeidung erheblicher Erwärmung mit ungefähr dem gleichen Volumen konzen-

trierter Schwefelsäure spezifisches Gewicht 1,83 bis 1,84, sogenannter 66 grädiger Säure des Handels, verrührt, das Gemisch auf Eis gegossen und mit Dampf destilliert. Die Einwirkung der Schwefelsäure findet beim Vermischen alsbald statt, d. h. die Öle werden von der Säure in kürzester Zeit aufgelöst und man kann die mechanische oder sonstige weitere Behandlung, wie beschrieben, sofort folgen lassen. Es schadet aber auch nicht, wenn die angerührte Masse vor der weiteren Verarbeitung einige Zeit, Stunden oder selbst Tage, stehen bleibt.

Beispiel 2.

Rohes Pinenhydrochlorid wird durch Behandeln mit Sodalösung gemäß dem Hauptpatent von leicht verseifbaren Anteilen befreit, von der wäßrigen Lösung geschieden und nach dem Erkalten ausgeschleudert. Die abgeschleuderte Kristallmasse wird zwei- bis dreimal mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt und ausgeschleudert, wobei man die von den reineren Produkten ablaufende Säure zum Anrühren der weniger reinen Produkte systematisch verwendet. Alsdann wird mit Wasser gedeckt, durch Anrühren mit Sodalösung neutralisiert, nochmals ausgeschleudert und mit Wasserdampf destilliert.

Die beim Ausschleudern des verseiften Rohproduktes ablaufenden Öle werden mit Wasserdampf destilliert und darauf die niedriger als Pinenhydrochlorid siedenden Anteile unter vermindertem Druck abdestilliert und durch zwei- bis dreimalige Fraktionierung fast frei von Pinenhydrochlorid gewonnen. Die Pinenhydrochlorid enthaltenden Destillationsrückstände läßt man erkalten und schleudert ab. Die hierbei erhaltenen Kristalle verarbeitet man wie oben weiter. Die ablaufende Öle werden, wenn nötig, nochmals unter vermindertem Drucke fraktioniert und schließlich, wenn der Destillationsrückstand keine Kristallisation von Pinenhydrochlorid mehr liefert, unter Kühlung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischt und ausgeschleudert. Die so gewonnenen Reste von Pinenhydrochlorid werden ebenfalls wie oben weiter behandelt.

Patent-Ansprüche:

1. Ausführungsform des durch Patent 175 662 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Entfernung von Nebenprodukten das mit hydrolytisch wirkenden Mitteln behandelte Pinenchlorid nicht mit mäßig konzentrierter, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt.
2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine mechanische Trennung des festen Pinenchlorids von der Schwefelsäure stattfindet.

N_{o.} 189867. (B. 40529.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat.

Vom 21. Juli 1905.

Ausgelegt den 25. Oktober 1906. — Erteilt den 2. September 1907.

Zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat hat man unter anderem letzteres mit Phenolalkali verschmolzen (Bulletin de la Société chimique de Paris [3], 15, 371; Berliner Berichte 29, 695). Man war hierbei der Ansicht, daß nur das trockene bzw. feste Phenolalkali imstande sei, die Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure aus dem Pinenchlorhydrat zu bewirken, denn es ist ausdrücklich vorgeschrieben, daß man vor Eintragung des Pinenchlorhydrats Phenol und Kalihydrat bis auf etwa 175° erhitzen solle, um das vorhandene und entstehende Wasser zum größten Teile zu entfernen. Ebenso wie trockenes Phenolalkali kann man auch die Alkalisalze anderer Phenole der Benzolreihe oder diejenigen der Naphthole anwenden. Es geht in letzterem Falle jedoch die Abspaltung des Chlorwasserstoffs nur außerordentlich langsam vor sich, so daß man etwa 36 Stunden zu verschmelzen hat, bis ein chlorfreies Produkt entstanden ist.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß man aus dem Pinenchlorhydrat außerordentlich leicht ein chlorfreies Camphen erhalten kann, wenn man dasselbe mit wäßrigen Lösungen der Alkalisalze von Phenolen oder Naphtholen erhitzt. Abgesehen davon, daß es auf diese Weise gelingt, z. B. mit wäßrigem Naphtholalkali schon in 12 Stunden aus dem Pinenchlorhydrat die Salzsäure quantitativ abzuspalten, besitzt dieses Verfahren gegenüber dem älteren den großen Vorzug, daß es nicht erforderlich ist, das zu verwendende Phenol- usw. Alkali zunächst durch längeres Erhitzen wasserfrei bzw. möglichst wasserfrei zu machen. Man kann vielmehr das Phenol bzw. Naphthol in wäßrigem Ätzalkali auflösen und in diese Lösung das

Pinenchlorhydrat eintragen. Nach Beendigung der Reaktion läßt sich, zweckmäßig nach Zusatz von überschüssigem Alkali, das entstandene Camphen mit Wasserdampf übertreiben und die resultierende Phenolalkalilösung kann, eventuell nach Zusatz von Phenol zur Absättigung überschüssigen Alkalis und nach dem Eindampfen auf eine gewünschte Konzentration, ohne weiteres zu neuen Chargen verwendet werden. Dagegen erhält man beim Verschmelzen des Pinenchlorhydrats mit trockenem Phenol- oder Naphtholalkali eine mehr oder weniger dunkel gefärbte verkohlte Masse, aus welcher sich nur ein Teil des angewandten Phenols oder Naphthols (z. B. etwa 70 pCt vom Phenol), und zwar erst durch umständliche Reinigung wiedergewinnen läßt.

Abgesehen davon, daß die Ausführbarkeit des angemeldeten Verfahrens überhaupt nicht vorauszusehen war, bietet dasselbe danach auch noch gegenüber der älteren Arbeitsmethode ganz wesentliche technische Vorteile.

In dem Patent 153 924 ist die Überführung von Pinenchlorhydrat in Camphen mittelst Alkali und anderer Basen unter Zusatz von Seifen als Lösungsmittel beschrieben. Hiervon unterscheidet sich das vorliegende Verfahren prinzipiell, indem die Salzsäureabspaltung nicht durch Alkalien, sondern durch die Alkalisalze der Phenole oder Naphthole bewirkt wird. Die hierbei verwendeten Phenollösungen enthalten zweckmäßig einen Überschuß an freiem Phenol.

Beispiel 1.

Ein Gemisch von 1000 Teilen festem Pinenchlorhydrat, 900 Teilen Phenol, 230 Teilen Ätznatron und 600 Teilen Wasser wird 10

bis 12 Stunden auf etwa 160° im verschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom auskristallisierten Kochsalz abgelassen, die erforderliche Menge Ätznatron zugesetzt und das Camphen mit Wasserdampf destilliert. Die alkalische Phenollösung kann nach dem Eindampfen direkt zu weiteren Operationen benutzt werden.

Beispiel 2.

1000 Teile festes Pinenchlorhydrat, 1000 Teile o-Kresol, 240 Teile Ätznatron und 800 Teile Wasser werden wie oben angegeben erhitzt und in der daselbst beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Beispiel 3.

1000 Teile festes Pinenchlorhydrat, etwa 1100 Teile α - oder β -Naphthol, 240 Teile Ätz-

natron und etwa 800 Teile Wasser werden ebenfalls wie oben angegeben erhitzt. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie beschrieben.

In obigen Beispielen läßt sich die Wassermenge innerhalb weiter Grenzen variieren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, darin bestehend, daß man Pinenchlorhydrat mit wäßrigen Lösungen von Alkalisalzen der Phenole oder Naphthole zweckmäßig in Gegenwart dieser Phenole in freier Form erhitzt.

Fr. P. 368170 vom 18. Juli 1906. Die Überführung des Pinenchlorhydrats in Camphen durch Erhitzen mit den Magnesia-, Kalk-, Strontian- oder Barytsalzen des Phenols ist in Fr. P. 377311 vom 1. Mai 1907 von Fr. Koch beschrieben.

PATENTANMELDUNG C. 12749. KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung festen chlorfreien Camphens aus Pinenchlorhydrat.

Vom 17. Mai 1904.

Zurückgezogen September 1905.

Ausgelegt den 22. Mai 1905.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung chlorfreien festen Camphens aus Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pinenchlorhydrat mit

möglichst entwässertem α - oder β -Naphtholalkali verschmilzt.

Vergl. D. R. P. 189867 S. 1309.

No. 197346. (C. 15314.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN (VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen.

Vom 16. Januar 1907.

Ausgelegt den 23. Dezember 1907. — Erteilt den 30. März 1908.

Es ist gefunden worden, daß man chlorfreies Camphen mit gutem Erfolg erhalten kann, wenn man auf Pinenthaloidhydrat die Alkali- oder Erdalkalisalze organischer Sulfamide, wie z. B. Benzolsulfosäureamid, Toluolsulfamid, Äthylsulfamid, Naphthylsulfamid und deren Substitutionsprodukte einwirken läßt.

Es war nicht vorauszusehen, daß Sulfamide, die bisher überhaupt noch nicht zur Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure aus den entsprechenden Chloriden benutzt worden sind, sich mit Vorteil zur Gewinnung von Camphen aus Pinenchlorhydrat würden verwerten lassen,

da bei der Einwirkung von Sulfamiden auf Alkylchloride Alkylsulfamide entstehen. Vor der Anwendung der Alkaliphenolate bietet das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß das benutzte Sulfamid, weil unflüchtig, unverändert und quantitativ ohne nennenswerte Unkosten zurückgewonnen wird. Bei dem Verfahren mit Alkaliphenolaten wird dagegen das gebildete Camphen stets durch übergehendes Phenol verunreinigt, auch wenn man vor der Wasserdampfdestillation Alkali zusetzt, so daß eine nochmalige Reinigung des nach Karbolsäure riechenden Camphens notwendig ist. Diese

Operation fällt bei Gebrauch der Sulfamide ganz fort.

Beispiel 1.

72 kg Natronhydrat werden in 360 kg Wasser gelöst und hierzu 275 kg p-Toluolsulfamid gegeben. Nachdem das saure Amid in das Natronsalz übergeführt ist, werden 240 kg Pinenchlorhydrat eingetragen und das Gemisch im Autoklaven unter Rühren etwa 8 Stunden auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das gebildete vollkommen chlorfreie Camphen mit Dampf abgeblasen. Während die Hauptmenge des p-Toluolsulfamids direkt aus dem Blaseninhalt auskristallisiert, wird der Rest durch Ansäuern quantitativ ausgefällt.

Beispiel 2.

32 kg gebrannter Kalk werden mit 260 kg Wasser abgelöscht und zu einem Brei angerührt, worauf man 157 kg Benzolsulfamid und 156 kg Pinenchlorhydrat zugibt. Man erhitzt 14 Stunden auf 210° und verfährt weiter, wie in Beispiel 1 angegeben.

Natürlich können auch andere Sulfamide verwendet werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen, darin bestehend, daß man Pinenhaloidhydrat mit Alkali- oder Erdalkalisalzen von organischen Sulfamiden erhitzt.

No. 197163. (W. 26306.) KL. 12 o. DR. CHARLES WEIZMANN IN MANCHESTER
UND THE CLAYTON ANILINE CO. LIM. IN CLAYTON B. MANCHESTER.

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen.

Vom 8. September 1906.

Ausgelegt den 11. Juli 1907. — Erteilt den 23. März 1908.

Es wurde gefunden, daß man durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit gewissen tertiären Basen, wie hochsiedenden Pyridinbasen und Chinolin, Ausbeuten bis zu 90 pCt und darüber an Camphen erhalten kann. Die Behandlung von Pinenchlorhydrat mit einer tertiären Base, z. B. Nikotin, zur Überführung des Pinenderivats in Camphen ist bereits vorgeschlagen worden. Abgesehen davon, daß der Preis von Nikotin unvergleichlich höher als der von Pyridinbasen oder von Chinolin ist, so daß für die gewerbliche Verwertbarkeit der Reaktion Nikotin kaum in Frage kommen kann, ist man bei Verwendung von Nikotin auch gezwungen, in einem Autoklaven zu arbeiten und das Nikotin in alkoholischer Lösung zu benutzen. Direkt angestellte Versuche haben ergeben, daß selbst durch eine vielstündige Erhitzung von Pinenchlorhydrat mit Nikotin am Rückflußkühler, ja sogar bei Gegenwart von Alkohol kaum mehr als Spuren von Camphen gebildet werden, wogegen die Erhitzung von Pinenchlorhydrat mit Chinolin oder mit hochsiedenden Pyridinbasen die fast quantitative Abspaltung der Salzsäure und demgemäß die fast quantitative Umwandlung des Pinenchlorhydrats in Camphen, namentlich bei Wiederholung des Prozesses, zur Folge hat. Die Reaktion geht also in offenen Gefäßen und ohne Anwendung von Alkohol vor sich.

Das Verfahren wird in der Praxis wie folgt ausgeübt:

Beispiel 1.

Eine Lösung von 200 Gewichtsteilen Pinenchlorhydrat in 450 Gewichtsteilen Chinolin wird etwa 7 Stunden lang gekocht. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure angesäuert und das Camphen mittelst Dampf übergetrieben und eventuell gereinigt.

Beispiel 2.

Eine Lösung von 200 Gewichtsteilen Pinenchlorhydrat in 400 Gewichtsteilen Pyridinbasen (vom Siedepunkt 180 bis 200° C) wird etwa 10 Stunden lang gekocht. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt wird das Camphen in der oben angegebenen Weise abgetrennt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit tertiären Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pinenchlorhydrat mit Chinolin oder hochsiedenden Pyridinbasen (vom Siedepunkt 120° C und darüber) längere Zeit am Rückflußkühler kocht.

E. P. 5032 vom 1. März 1906. Fr. P. 369449 vom 4. September 1906.

No. 185042. (B. 43016.) KL. 12 o. BASLER CHEMISCHE FABRIK IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat.

Vom 4. Mai 1906.

Ausgelegt den 21. Januar 1907. — Erteilt den 8. April 1907.

Eine der ältesten Methoden zur Gewinnung von chlorfreiem Camphen ist diejenige von Berthelot (Jahresbericht 158, S. 441). Nach diesem Verfahren wird Pinenchlorhydrat mit einem großen Überschuß von gepulvertem Natriumstearat (oder -benzoat) 40 Stunden auf über 200° erhitzt. Die Verwendung des großen Überschusses an Seife und das lange Erhitzen sind die hauptsächlichsten Nachteile dieses Verfahrens.

Ökonomischer soll das Verfahren der Patentschrift 153 924 sein, nach welchem Pinenchlorhydrat mit Basen in wäßriger Lösung, unter Anwendung von Alkalisalzen höherer Fettsäuren als Lösungsmittel, 20 Stunden lang in Autoklaven auf 210 bis 220° erhitzt wird.

Nach dem Verfahren der französischen Patentschrift 349 896 soll beim Kochen des Pinenchlorhydrats mit Eisessig und Bleiacetat Camphen neben Isobornylacetat entstehen. Beim Nacharbeiten dieses Verfahrens wurde nach 30 stündigem Kochen des Pinenchlorhydrats mit Eisessig und Bleiacetat ein Gemisch von Camphen, Isobornylacetat und Pinenchlorhydrat erhalten; selbst nach 60 stündigem Kochen obiger Mischung enthielten die Reaktionsprodukte noch Pinenchlorhydrat. Erst beim Erhitzen des Pinenchlorhydrats mit Bleiacetat und Eisessig in Autoklaven wurde chlorfreies Camphen neben viel Isobornylacetat gewonnen.

Dieses Verfahren eignet sich also nicht für die Darstellung von reinem Camphen, da neben diesem bei höheren Temperaturen stets viel Isobornylacetat sich bildet. Zudem bietet das Arbeiten mit Eisessig in Autoklaven große technische Unzutraglichkeiten.

Die Alkalisalze der höheren Fettsäuren schmelzen bekanntlich in wasserfreiem Zustande nur schwer. Dagegen sind zahlreiche Salze der höheren Fettsäuren bekannt, insbesondere Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure mit Schwermetalloxyden, die auch in wasserfreiem Zustande leicht schmelzen.

Es wurde nun gefunden, daß man mittelst dieser Salze Pinenchlorhydrat ohne Anwendung eines Autoklaven und in bedeutend kürzerer Zeit, als nach den oben erwähnten Verfahren, in reines, chlorfreies Camphen überführen kann. Das neue Verfahren besteht darin, daß man Pinenchlorhydrat mit leicht schmelzbaren wasserfreien Salzen der in den

Fetten enthaltenen Säuren einige Stunden lang auf etwa 200° erhitzt.

Von den leicht schmelzbaren Salzen der höheren Fettsäuren seien hier die Kupfersalze, Mangansalze, Bleisalze und Quecksilbersalze genannt.

Um in Gefäßen ohne Druck arbeiten zu können, wird auf das Kochgefäß eine Kolonne aufgesetzt, die als Rückflußkühler dient, und zwar muß diese so groß sein, daß man die Temperatur im Innern der Reaktionsmasse bis auf 200° steigern kann. Hierbei kann man einen Teil des Camphens abdestillieren; die Hauptmenge wird aber nach vollzogener Umsetzung mit Wasserdampf abdestilliert.

Beispiel 1.

75 Teile Bleiglätte werden in der Wärme in 200 Teile Stearinsäure gelöst und so lange erhitzt, bis das Salz wasserfrei ist. Zu dem Bleistearat werden 100 Teile Pinenchlorhydrat zugesetzt und die Lösung 4 Stunden lang in einem Gefäß mit einem kolonnenartigen Rückflußkühler auf 195 bis 200° erhitzt. Es scheidet sich hierbei zunächst Chlorbleistearat aus, das nachträglich mit dem Pinenchlorhydrat unter Bildung von Bleichlorid reagiert. Man läßt das Reaktionsgemisch auf etwa 140° abkühlen und destilliert das gebildete Camphen mit Wasserdampf ab.

Die Stearinsäure wird regeneriert und von neuem in den Prozeß zurückgeführt.

Analog verläuft die Reaktion mit dem Bleioleat, nur scheidet sich kein Chlorbleioleat während der Reaktion aus, sondern Chlorblei.

Ähnlich verhält sich auch das Bleisalz der Palmitinsäure. Es ist aber durchaus nicht notwendig, die genannten Säuren in reinem Zustande zu verwenden, man nimmt vielmehr Gemische der Säuren, wie man sie beim Verseifen von Ölen oder Fetten enthält.

Beispiel 2.

Ein Gemisch von Ölsäure und Stearinsäure, eventuell auch mit Palmitinsäure, wird mit der berechneten Menge frisch gefälltem Kupferkarbonat oder Kupferoxyd in bekannter Weise in das Kupfersalz übergeführt. 300 Teile von dem trockenen Kupfersalz werden mit 100 Teilen Pinenchlorhydrat während etwa 5 Stunden auf 195 bis 200° erhitzt. (Man

nimmt jeweils Proben aus dem im Rückflußkühler kondensierten Öl und untersucht das Produkt, ob es chlorfrei ist.) Das Camphen wird mit Wasserdampf überdestilliert und die Fettsäuren regeneriert.

Bei nicht so leicht schmelzbaren fettsauren Salzen, wie die genannten, wendet man zweckmäßig noch ein Verflüssigungsmittel, wie z. B. Diäthylanilin, an.

Beispiel 3.

Durch Fällen einer Oleinseifenlösung mit Mangansulfat wurde Manganoleat dargestellt.

240 Teile desselben werden mit 100 Teilen Pinenchlorhydrat und 100 Teilen Diäthylanilin 8 Stunden lang auf 195 bis 200° erhitzt.

Nach vollendeter Reaktion wird mit Wasserdampf destilliert und im Destillat das Diäthylanilin durch Ansäuern von Camphen getrennt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit wasserfreien, leicht schmelzbaren Metallsalzen der höheren Fettsäuren bewirkt.

Fr. P. 369257 vom 27. August 1906. E. P. 19960 vom 7. November (B. Maerz) 1906.

PATENTANMELDUNG B. 37322. KL. 12 o.

DR. A. BEHAL, P. MAGNIER UND CH. FISSIER IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung der Camphene und der Essigsäureborneolester aus Pinenchlorhydrat.

Vom 1. Juni 1904.

Ausgelegt den 17. September 1906.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Camphene und der Essigsäureborneolester aus Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres mit Bleiacetat in Gegenwart von freier Essigsäure erhitzt, bis das Produkt kein Pinenchlorhydrat mehr enthält.

Beschreibung:

Im vorliegenden soll das Verfahren an einem Beispiel erläutert werden. Man bringt in einen Autoklaven 516 g Pinenchlorhydrat, 460 g getrocknetes Bleiacetat und 1500 g Essigsäure und erhitzt die Mischung, bei welcher das Bleiacetat ebenso in der Essigsäure gelöst ist wie das Pinenchlorhydrat, im Ölbad 2 Stunden auf 140°. Nach dem Erkalten filtriert man die Flüssigkeit und destilliert im Vakuum bis zu 90°. Darauf läßt man durch Abkühlen einen möglichst großen Teil der Essigsäure auskristallisieren. Man trennt die

Kristalle am besten durch Absaugen oder Zentrifugieren von der Flüssigkeit und treibt aus dem flüssigen Anteil, nachdem man diesen neutralisiert hat, das in demselben verbleibende Camphen mit Wasserdampf ab, worauf dasselbe, wenn nötig, noch rektifiziert werden kann. Bei dieser Arbeitsweise bildet sich nur wenig Bornyl- und Isobornylacetat. Wenn man das Erhitzen im Autoklaven dagegen mehrere Stunden fortsetzt und die Temperatur bis auf 180° steigert, so steigt die Bildung der Bornylacetate und wird schließlich zur Hauptreaktion. Will man bei gewöhnlichem Druck arbeiten, so erhitzt man das Gemisch von Pinenchlorhydrat und Essigsäure mit 920 g trockenem Bleiacetat auf dem Sandbade 20 bis 28 Stunden am Rückflußkühler. Die Abscheidung des Camphens geschieht wie beschrieben.

Bei dem Verfahren kann sowohl rechts- wie linksdrehendes Pinenchlorhydrat verwendet werden.

Fr. P. 349896 vom 5. Mai 1904.

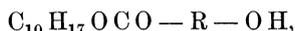
No. 175097. (C. 13201.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
 AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von Bornylestern der aromatischen Monoxykarbonsäuren.

Vom 3. Dezember 1904.

Ausgelegt den 11. Dezember 1905. — Erteilt den 23. Juli 1906.

Das vorliegende Verfahren betrifft eine neue Klasse aromatischer Verbindungen, nämlich die Ester aromatischer Monoxykarbonsäuren mit Borneolen von der allgemeinen Formel

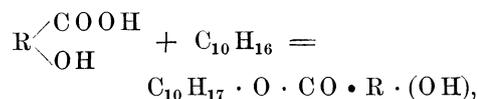


worin R einen aromatischen Kern bedeutet. Der typische Vertreter dieser Körperklasse ist das Bornylsalizylat



Die neuen Verbindungen sind besonders wichtig wegen ihrer Verwertbarkeit als Arzneistoffe und zur Herstellung von Borneol. Das Bornylsalizylat ist unter dem Namen Salit als Arzneistoff erprobt.

Das Verfahren zur Herstellung der erwähnten Ester besteht in dem Erwärmen aromatischer Monoxykarbonsäuren mit einem passenden Terpen, besonders Pinen, Camphen und diese Stoffe enthaltenden Gemischen, z. B. Terpentingöl. Hierbei findet folgende Reaktion statt:



worin R einen aromatischen Kern bedeutet. Die Reaktion vollzieht sich langsam schon bei Temperaturen unter 100°, wird aber bei gesteigerter Temperatur erheblich beschleunigt.

Beispiel 1.

Ein Gemisch gleicher Teile Salizylsäure und französisches Terpentingöl wird unter Rühren auf 110° erhitzt. Diese Temperatur wird während 50 Stunden langsam auf 130° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung nicht verbrauchter Salizylsäure mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öl werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentingöls mit Wasserdampf ausgetrieben. Der zurückbleibende Salizylsäureester kann im Vakuum (Siedepunkt 171 bis 173° bei 5 mm) eventuell unter Zuhilfenahme von Wasserdampf destilliert werden. Er bildet ein im destillierten Zustande farbloses bis schwach gefärbtes Öl von schwachem Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in

Benzol, Äther, Chloroform, Olivenöl usw. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit kalten Alkalilösungen bildet der Ester feste, aber wenig beständige Salze; beim Erwärmen mit Kalilauge tritt Verseifung ein zu Salizylsäure und einem Gemisch von Terpenalkoholen, im wesentlichen der Borneolreihe. Bei Anwendung von französischem Terpentingöl erhält man dabei im wesentlichen ein Gemisch von Borneol mit wenig Isoborneol. Man kann an Stelle von Salizylsäure andere Monoxykarbonsäuren der Benzol- und Naphthalinreihe und an Stelle von französischem Terpentingöl andere Terpentingölsorten oder andere pinen- oder camphenhaltige Gemische verwenden. Je reineres Pinen man anwendet, um so reinerer Bornylester entsteht; je reiner das Camphen ist, um so reinere Isobornylester entstehen. Man kann auch Kondensationsmittel zusetzen.

Beispiel 2.

100 Teile amerikanisches Terpentingöl werden mit 100 Teilen Kresotinsäure während 50 Stunden langsam steigend auf 110 bis 130° erhitzt. Man kann vor dem Erhitzen 3 Teile Borsäure zusetzen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht nach Beispiel 1.

Beispiel 3.

Ein Gemisch gleicher Teile Salizylsäure, amerikanisches Terpentingöl und Eisessig werden 50 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung der freien Säuren mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öle werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentingöls und eine geringe Menge Bornyl- und Isobornylacetat mit Wasserdampf abgetrieben. Der zurückbleibende Salizylsäureester kann nach Beispiel 1 weiter gereinigt werden.

Ähnliche Versuche sind schon oft beschrieben worden. Z. B. entstehen nach der Patentschrift 67255 (s. auch „Journal f. praktische Chemie“, neue Folge, Bd. 65, S. 223; „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“, XXI, Referate 138 und „Annales de Chimie et de Physique“, 6. Serie, Bd. 9, S. 518, Bd. 15, S. 166, Bd. 16, S. 242) Fettsäureester des Terpeneols, rein oder gemischt mit solchen des Borneols, durch Behandlung von Terpen

mit Fettsäuren bei Gegenwart von Mineralsäuren oder anderen Kondensationsmitteln.

Durch Einwirkung von Benzoesäure auf französisches Terpentinöl erhielten Bouchardat und Lafont („Comptes rendus“, 113, 551) ein Gemisch der Benzoesäureester des Borneols und des Fenchylalkohols.

Nach der britischen Patentschrift 14754 vom Jahre 1900 und nach der amerikanischen Patentschrift 698761 entstehen beim Erhitzen von Oxalsäure mit Terpentinöl Bornylformiat und -oxalat als Nebenprodukte neben Kampfer als Hauptprodukt.

Die bei vorliegendem Verfahren erhältlichen Ester, die Bornylester der aromatischen Monoxykarbonsäuren, sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert; sie sind von ölförmiger Beschaffenheit, unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Olivenöl. Sie besitzen nur schwachen Geruch und Geschmack und sind im absolut reinen Zustande farblos, in weniger reinem Zustande aber von der Darstellung her etwas gefärbt. Mit den Lösungen von Ätzalkali bilden die Ester in der Kälte feste, salzartige Verbindungen, indem der Hydroxylwasserstoff in der Formel



durch Metall ersetzt wird.

Diese Salze sind sehr unbeständig, denn beim Erwärmen der Ester mit Lösungen von Ätzalkalien tritt Spaltung ein zu einem Borneol und dem Alkalisalz einer aromatischen Monoxykarbonsäure.

Auf dieser leichten Verseifbarkeit der neuen Ester beruht ihr Wert als Arzneistoff und als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Borneols.

Die neuen Ester dienen, wie schon oben erläutert, als Arzneistoff und zur Darstellung von Borneol.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Bornylestern der aromatischen Monoxykarbonsäuren, darin bestehend, daß man aromatische Monoxykarbonsäuren mit Terpenen, z. B. Pinen, Camphen und solche enthaltenden Gemischen, wie Terpentinöl, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln erhitzt.

No. 178934. (C. 12606.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK. VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

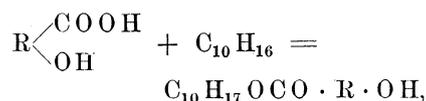
Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen.

Vom 27. März 1904.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 29. Oktober 1906.

Aus Patentschriften und aus der wissenschaftlichen Literatur ist bekannt, daß beim Behandeln von Terpenen mit Fettsäuren, besonders bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, die Fettsäureester von Terpenalkoholen, z. B. Borneol und Terpeneol, entstehen. Durch die Einwirkung von Benzoesäure sind die Benzoate solcher Alkohole dargestellt worden. Alle die so hergestellten Ester haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie schwer verseifbar sind; von wäßrigen Alkaliläugen werden sie fast gar nicht angegriffen; man muß alkoholische Alkalilauge zur Verseifung anwenden (siehe z. B. Bouchardat und Lafont, Comptes rendus 113, 551). Die auf obige Weise dargestellten Fettsäureester von Terpenalkoholen haben außerdem die Eigenschaft, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, so daß man sie mittelst Wasserdampf von flüchtigen Verunreinigungen nicht trennen kann.

Es wurde nun in der Einwirkung von Salizylsäure und anderen aromatischen Monoxykarbonsäuren auf Camphen, Pinen und auf diese Terpene enthaltende Mischungen, darauf folgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf und Verseifung des nicht flüchtigen Rückstandes mit wäßriger Natronlauge ein sehr einfacher Weg zur Darstellung von Borneol und Isoborneol gefunden. Erhitzt man die genannten Terpene mit Salizylsäure oder anderen aromatischen Monoxykarbonsäuren, z. B. Kresotinsäuren, Oxynaphthoesäure, so findet zunächst nach der Gleichung



worin R einen aromatischen Kern bedeutet, die Bildung der Isobornyl- und Bornylester der

angewandten aromatischen Monoxykarbonsäure statt (vergl. Patent 175097). Aus Camphen bilden sich die Isobornylester, aus Pinen die Bornylester. Diese nach Patent 175097 hergestellten Ester lassen sich durch Wasserdampfdestillation sehr leicht von den nicht in Reaktion gegangenen Teilen der angewandten Terpene, z. B. des angewandten Terpentins, trennen. Man wäscht deshalb das Erhitzungsprodukt zunächst mit Soda, um überschüssige Säure zu entfernen, und behandelt den Rückstand dann mit Wasserdampf, solange noch flüchtige Öle übergehen. Der nun verbleibende Rückstand, welcher aus den Bornylestern der angewandten aromatischen Karbonsäure besteht, läßt sich schon mit wäßriger Natronlauge sehr leicht verseifen, und man erhält direkt Borneol und Isoborneol, welche auf bekannte Weise durch Kristallisation, Destillation oder Sublimation noch gereinigt werden können.

Beispiel 1.

Gleiche Teile Salizylsäure und (französisches) Terpentinsöl werden unter Rühren auf 110° erhitzt. Diese Temperatur wird während 50 Stunden langsam auf 130° gesteigert. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung nicht

verbraucher Salizylsäure mit kalter Sodalösung behandelt. Aus dem zurückbleibenden Öl werden die nicht in Reaktion getretenen Teile des Terpentinsöls mit Wasserdampf ausgetrieben. Der Rückstand wird mit der äquivalenten Menge wäßriger Natronlauge gekocht. Das nach dem Erkalten unlöslich abgeschiedene Borneol kann durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Beispiel 2.

Man verfährt wie in Beispiel 1, ersetzt aber das Terpentinsöl durch Camphen und erhält das Endprodukt Isoborneol vom Schmelzpunkt 212°.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Isoborneol und Borneol aus Camphen, Pinen oder solche Terpene enthaltenden Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsmaterialien nach dem Verfahren des Patents 175097 durch Erhitzen mit aromatischen Monoxykarbonsäuren in die entsprechenden Ester überführt und diese nach erfolgter Reinigung mit wäßrigem Alkali erhitzt.

No. 184635. (C. 13918.) Kl. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.

Vom 5. September 1905.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 25. März 1907.

Nach Berichte d. D. chem. Ges. 32 (1899), S. 2309, erhält man durch mehrwöchentliches Erhitzen von Pinenhydrochlorid in Eisessiglösung mit Silberacetat im Wasserbade ein Gemenge von viel Camphen mit wenig Isobornylacetat, etwa 70 g aus 400 g Chlorid. Auch die Bildung von Isobornylestern durch Anlagerung von Fettsäuren an Camphen mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln ist bekannt; vergl. Chemisches Zentralblatt 1902, I, S. 1219.

Nach den Angaben der französischen Patentschrift 349896 entsteht durch Kochen von Pinenhydrochlorid in Eisessiglösung mit Bleiacetat Camphen, durch Erhitzen im Autoklaven auf 180° eine Mischung von Bornyl- und Isobornylacetat.

Nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren findet eine direkte Umwandlung des Pinenhydrochlorids in Isobornylacetat schon bei

Wasserbadtemperatur im offenen Kessel statt. Das Verfahren besteht darin, die fettsauren Salze des Zinks, Kupfers oder Eisens in einem Überschuß der betreffenden Fettsäure mit Pinenhydrochlorid zu erhitzen. Durch gleichzeitigen Zusatz eines Zinkhalogensalzes, z. B. Chlorzink, kann die Reaktion begünstigt werden. Statt der fettsauren Salze von Zink, Kupfer, Eisen kann man auch deren Oxyde oder Carbonate anwenden, welche intermediär in die Salze der benutzten Fettsäuren sich umwandeln. Verwendet man die Oxyde oder fettsauren Salze anderer Schwermetalle, z. B. Bleioxyd, so ist ein Zusatz von Chlorzink Bedingung für das Gelingen des Verfahrens, da sonst die Reaktion anders verläuft. Man kann annehmen, daß dabei intermediär Bleichlorid und fettsaures Zink gebildet wird (Beispiel 7). Die Reaktion vollzieht sich bereits bei Wasserbadtemperatur und kann durch Erhitzen auf den Siedepunkt erheblich beschleunigt werden.

Beispiel 1.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure ^{98/100}, 45 Teile Zinkoxyd werden zusammen am Rückflußkühler erwärmt. Das sich zunächst bildende, im Überschuß der Säure unlösliche Zinkformiat geht beim Kochen sehr bald in Lösung. Nach einer Stunde ist der Prozeß beendet. Man gießt in Wasser, trennt das aufschwimmende Öl, wäscht es mit Wasser und Sodalösung und destilliert im Vakuum. Die Hauptmenge des Destillats ist Isobornylformiat von den bekannten Eigenschaften. Camphen ist nicht nachzuweisen.

Beispiel 2.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 45 Teile Zinkoxyd werden 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade digeriert und alsdann nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften.

Beispiel 3.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 45 Teile Zinkoxyd werden 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und alsdann nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält auch hier Isobornylacetat.

Beispiel 4.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Isobuttersäure, 45 Teile Zinkoxyd werden $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht und nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält Isobuttersäure-isobornylester von bereits bekannten Eigenschaften.

Beispiel 5.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 60 Teile Eisenoxyd werden 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht und alsdann nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält Isobornylacetat in guter Ausbeute.

Beispiel 6.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 45 Teile Kupferoxyd werden 20 Stunden

am Rückflußkühler gekocht und dann nach Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält auch hier im wesentlichen Isobornylacetat.

Beispiel 7.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 165 Teile Bleioxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden 20 bis 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das mit übergegangene Öl wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert. Man erhält auch hier Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften.

Beispiel 8.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 216 Teile Quecksilberoxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht und alsdann nach Beispiel 7 aufgearbeitet. Man erhält Isobornylacetat. Der Zusatz des Chlorzinks ist auch hier unerlässlich.

Beispiel 9.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 191 Teile Antimonoxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden gemäß Beispiel 7 behandelt und aufgearbeitet. Man erhält auch hier Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet wird.

In den Beispielen kann das Pinenhydrochlorid mit demselben Erfolg durch die äquivalente Menge Pinenhydrobromid ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die fettsauren Salze von Zink, Eisen oder Kupfer oder unter Zusatz von Halogenzink die fettsauren Salze von anderen Schwermetallen anwendet.

E. P. 10999 vom 10. Mai 1906 (Konvention vom 4. September 1905). Fr. P. 365814 vom 1. Mai 1906.

No. 185933. (C. 14261.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinhydrochlorid oder -bromid.

Zusatz zum Patente 184635 vom 5. September 1905.

Vom 17. Januar 1906.

Ausgelegt den 19. November 1906. — Erteilt den 29. April 1907.

Gemäß den Patenten 184635 und 189261 werden Isobornylester dargestellt durch Erwärmen von Pinhydrochlorid mit fettsauren Salzen der Schwer- und Erdmetalle in einem Überschuß der betreffenden Fettsäure; bei Anwendung der Salze anderer Metalle als der des Zinks, Kupfers und Eisens ist für die Reaktion ein Zusatz von Halogenzink nötig. Es hat sich nun weiter gezeigt, daß auch ein Zusatz der Halogenverbindungen des Eisens, Kupfers und des Aluminiums auf die Reaktion begünstigend wirkt.

Beispiel 1.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure ^{98/100}, 200 Teile Antimonoxyd, 30 Teile Eisenchlorid werden 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man gießt alsdann in Wasser, trennt das aufschwimmende Öl ab, wäscht es mit Wasser und Sodalösung und destilliert im Vakuum. Man erhält Isobornylformiat von den bekannten Eigenschaften in guter Ausbeute.

Beispiel 2.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 216 Teile Quecksilberoxyd, 50 Teile Kupferchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat.

Beispiel 3.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 200 Teile Antimonoxyd, 50 Teile Aluminiumchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch die Patente 184635 und 189251 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Begünstigung der Reaktion an Stelle von Chlorzink die Halogenverbindungen des Eisens, des Kupfers und des Aluminiums verwendet.

No. 187684. (C. 14608.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinhydrochlorid oder -bromid.

*Zusatz zum Patente 184635 vom 5. September 1905.)**

Vom 15. Mai 1906.

Ausgelegt den 28. März 1907. — Erteilt den 17. Juni 1907.

Gemäß Patent 184635 (Beispiel 9) wird Pinhydrochlorid beim Kochen mit Antimonoxyd in Eisessiglösung bei Gegenwart von Chlorzink in Isobornylacetat umgewandelt. Das in die Gruppe der Metalloide gehörende Antimon vertritt also bei dieser Reaktion die Stelle eines Schwermetalles.

Es hat sich nun bei weiterer Bearbeitung des Gegenstandes gezeigt, daß auch die Oxyde oder die fett- und mineral-sauren Salze anderer Metalloide mit Vorteil bei der Reaktion verwendet werden können.

Beispiel 1.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 80 Teile Titanoxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Öl wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert. Man erhält Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften. Bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinhydrochlorid unverändert.

*) Früheres Zusatzpatent 185933.

Beispiel 2.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure, $\frac{98}{100}$ %ig, 65 Teile Titanoxyd, 30 Teile Zinkchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylformiat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet wird.

Beispiel 3.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 85 Teile Titansulfat, 30 Teile Zinkbromid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Es wird in guter Ausbeute Isobornylacetat gebildet, welches bei Weglassung des Bromzinks nicht entsteht.

Beispiel 4.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 90 Teile Vanadinacetat, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet wird.

Beispiel 5.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 50 Teile Vanadinchlorid, 30 Teile Zinkchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat in vorzüglicher Ausbeute. Bei Weglassung des Zinkchlorids bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert.

Beispiel 6.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 140 Teile Vanadinsulfat, 50 Teile

Zinkchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht entsteht.

Beispiel 7.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 150 Teile Antimonsulfat, 30 Teile Zinkchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Das in reichlicher Ausbeute entstehende Isobornylacetat wird bei Weglassung des Zinkchlorids nicht gebildet.

Beispiel 8.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 70 Teile Arsenigsäureanhydrid, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat. Der Zusatz von Chlorzink ist auch hier unerlässlich.

In den Beispielen kann das Pinenhydrochlorid mit demselben Erfolge durch die äquivalente Menge Pinenhydrobromid ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 184635 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid, darin bestehend, daß man an Stelle des Oxyds von Antimon die Sauerstoffverbindungen oder Salze von anderen Metalloiden, deren Sauerstoffverbindungen mit Säuren Salze bilden, auf Pinenhydrochlorid oder -bromid in Gegenwart von Fettsäuren und Halogenzink einwirken läßt.

No. 189261. (C. 14260.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.

Zusatz zum Patente 184635 vom 5. September 1905.)*

Vom 17. Januar 1906.

Ausgelegt den 30. Juli 1906. — Erteilt den 26. August 1907.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes werden Pinenhydrochlorid und -bromid mittelst fettsaurer Salze von Schwermetallen in einer Lösung der betreffenden Fettsäure mit oder ohne Zusatz von Chlorzink direkt in die entsprechenden Fettsäureester des Isoborneols über-

geführt. Statt der Schwermetallsalze kann man noch besser die fettsauren Salze der Erdmetalle anwenden; ein Zusatz von Chlorzink ist hierbei erforderlich; bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinenhydrochlorid unverändert.

*) Frühere Zusatzpatente: 185933 und 187684.

Beispiel 1.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 40 Teile Magnesiumoxyd, 30 Teile Chlorzink werden 24 bis 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Öl wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert. Man erhält Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften.

Beispiel 2.

172 Teile Pinenhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 105 Teile Aluminiumhydroxyd, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet gemäß Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat.

In den Beispielen kann das Pinenhydrochlorid mit demselben Erfolge durch die äquivalente Menge Pinenhydrobromid ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 184635 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid durch Erhitzen mit Fettsäuren und fettsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle der fettsauren Salze von Schwermetallen die fettsauren Salze des Magnesiums oder der Erdmetalle unter Zusatz von Chlorzink anwendet.

Fr. P. 365814 Zusatz vom 5. Juni 1906.

No. 194767. (C. 15049.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenhydrochlorid oder -bromid.

*Zusatz zum Patente 186435 vom 5. September 1905.)**

Vom 27. Oktober 1906.

Ausgelegt den 17. Oktober 1907. — Erteilt den 13. Januar 1908.

Gemäß Patent 184635 wird Pinenhydrochlorid mit Fettsäuren (Eisessig) und den Fettsäuresalzen vieler Metalle und Metalloide bei Gegenwart von Halogenzink in Isobornylacetat übergeführt.

Halogenzink allein bildet zwar auch beim Kochen mit Essigsäure und Pinenhydrochlorid Isobornylacetat, aber die Ausbeute ist dabei verhältnismäßig gering. Es hat sich nun bei weiterer Bearbeitung des Gegenstandes die unerwartete Tatsache ergeben, daß auch Halogenzink eine ausgezeichnete Ausbeute an Isobornylfettsäureestern liefert, wenn man es bei Gegenwart einer ganzen Reihe der verschiedenartigsten Metallsalze von stärkeren Säuren als Essigsäure auf das Gemisch von Pinenhydrochlorid mit einer Fettsäure einwirken läßt. In vielen Fällen kommen die erzielten Ausbeuten an Isobornylfettsäureestern der Theorie sehr nahe, so daß ein auffälliger Fortschritt ersichtlich ist gegenüber der alleinigen Anwendung des Halogenzinks. Kobaltchlorür z. B. kann tagelang mit einer Eisessiglösung von Pinenhydrochlorid gekocht werden, ohne daß Iso-

bornylacetat gebildet wird. Andererseits bewirkt Chlorzink schon nach kurzem Erwärmen bei einer Lösung von Pinenhydrochlorid in Eisessig eine tiefgreifende Veränderung des Pinenhydrochlorids; neben großen Mengen wertloser Harze sind geringe Mengen Isobornylacetat entstanden, die aus einer beträchtlichen Menge nebenher entstandener wertloser Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation herausgearbeitet werden müssen. Läßt man aber gleichzeitig Kobaltchlorür und Chlorzink auf eine Eisessiglösung von Pinenhydrochlorid einwirken, so erhält man überraschenderweise eine nahezu theoretische Ausbeute an Isobornylacetat; Harze und sonstige unbrauchbare Nebenprodukte sind nicht nachweisbar.

Statt des Kobaltchlorürs kann man auch andere Schwermetallsalzverbindungen zusammen mit Chlorzink für die Herstellung der Isobornylfettsäureester anwenden.

Das vorliegende Verfahren ergab sich noch nicht aus der bekannten Verwendbarkeit des Zinkbenzoats bei der Überführung von Pinenhydrochlorid in Isobornylester, weil das Zink-

*) Frühere Zusatzpatente: 185933, 187684 und 189261.

benzoat mit der vorhandenen Essigsäure bekanntlich leicht reagierendes Zinkacetat liefert, während sich die Salze starker Säuren mit den Fettsäuren nicht umsetzen.

Beispiel 1.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 160 Teile Kupferchlorür, 30 Teile Chlorzink werden 24 bis 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, mit Soda neutralisiert und mit Dampf destilliert. Das übergegangene Öl wird vom Wasser getrennt und im Vakuum destilliert. Man erhält Isobornylacetat von den bekannten Eigenschaften. Bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinhydrochlorid unverändert.

Beispiel 2.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 100 Teile Kupferchlorid, 30 Teile Zinkchlorid werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält in guter Ausbeute Isobornylacetat. Bei Weglassung des Chlorzinks bleibt das Pinhydrochlorid unverändert.

Beispiel 3.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure, 120 Teile Manganchlorür, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält in guter Ausbeute Isobornylformiat.

Beispiel 4.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 120 Teile Eisenchlorür, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet wird.

Beispiel 5.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 160 Teile Bleichlorid, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat; bei Weglassung des Chlorzinks wird dasselbe nicht gebildet.

Beispiel 6.

172 Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 60 Teile Aluminiumchlorid, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat; der Zusatz von Chlorzink ist auch hier unerlässlich.

Beispiel 7.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 120 Teile Cadmiumchlorid, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1; man erhält auch hier Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht entsteht.

Beispiel 8.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 250 Teile Kobaltchlorür, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1; das in vorzüglicher Ausbeute entstehende Isobornylacetat wird bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet, da in diesem Falle das Pinhydrochlorid unverändert bleibt.

Beispiel 9.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 250 Teile Nickelchlorür, 75 Teile Bromzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1; man erhält auch hier in vorzüglicher Ausbeute Isobornylacetat, welches bei Weglassung des Bromzinks nicht gebildet wird.

Beispiel 10.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 90 Teile Ferrooxalat, 40 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1; das auch hier entstehende Isobornylacetat wird bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet.

Beispiel 11.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 150 Teile Mangansulfat, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Das entstehende Isobornylacetat wird bei Weglassung des Chlorzinks nicht gebildet.

Beispiel 12.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 150 Teile Aluminiumsulfat, 30 Teile Chlorzink werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1; es wird Isobornylacetat gebildet, welches bei Weglassung des Chlorzinks nicht entsteht.

In den Beispielen kann das Pinhydrochlorid mit demselben Erfolge durch die äquivalente Menge Pinhydrobromid ersetzt werden.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 184635 geschützten Verfahrens zur Darstellung

der Fettsäureester des Isoborneols aus Pinhydrochlorid oder -bromid, darin bestehend, daß man Pinhydrochlorid oder -bromid mit Fettsäuren, Halogenzink und den Erd- und

Schwermetallsalzen von Säuren behandelt, welche stärker als Fettsäuren sind, mit Ausnahme der Zinksalze solcher Säuren.

No. 196017. (C. 14372.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinhydrochlorid oder -bromid.

*Zusatz zum Patente 184635 vom 5. September 1905.)**

Vom 17. Februar 1906.

Ausgelegt den 25. November 1907. — Erteilt den 17. Februar 1908.

Das Patent 184635 betrifft ein Verfahren, nach welchem Isobornylester, z. B. Isobornylacetat, hergestellt werden durch Erwärmen von Pinhydrochlorid mit Zinkacetat in Eisessiglösung. Es ist für das Ergebnis unwesentlich, ob man das Zinkacetat fertig gebildet in die Reaktion einführt oder durch Zugabe von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat zum Eisessig erst entstehen läßt. Bei weiterer Bearbeitung des Gegenstandes hat sich die unerwartete Tatsache ergeben, daß auch die Zinksalze von Säuren, welche viel stärker als Fettsäuren sind, z. B. der starken Sauerstoffsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, organische Sulfonsäuren usw., bei der Reaktion mit Vorteil verwendet werden können.

Beispiel 1.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Ameisensäure ($^{98/100}$), 161 Teile Zinksulfat, wasserfrei, werden 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man gießt alsdann in Wasser, trennt das aufschwimmende Öl ab, wäscht dasselbe mit Wasser und Sodalösung und destilliert im Vakuum. Man erhält Isobornylformiat von den bekannten Eigenschaften in guter Ausbeute.

Beispiel 2.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 161 Teile Zinksulfat, wasserfrei, werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält hier Isobornylacetat.

Beispiel 3.

172 Teile Pinhydrochlorid, 500 Teile Eisessig, 200 Teile Zinkphosphat werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält hier Isobornylacetat in guter Ausbeute.

Beispiel 4.

172 Teile Pinhydrochlorid, 80 Teile Zinkoxalat, 500 Teile Eisessig werden behandelt und aufgearbeitet gemäß Beispiel 1. Man erhält auch hier Isobornylacetat in guter Ausbeute.

Beispiel 5.

172 Teile Pinhydrochlorid, 210 Teile p-toluolsulfonsaures Zink, 500 Teile Eisessig werden behandelt und aufgearbeitet nach Beispiel 1. Man erhält Isobornylacetat.

Die erhaltenen Ester sind ohne weitere Reinigung chlorfrei.

Die Zinksalze der Halogenwasserstoffsäuren und der als Oxydationsmittel wirkenden Säuren, wie Salpetersäure, Chromsäure usw., können für die Reaktion nicht benutzt werden. Es gelingt nicht, aus Pinhydrochlorid, Eisessig und Chlorzink allein Isobornylacetat zu erzeugen.

Bei Anwendung von Zinknitrat, -chromat usw. wird der entstandene Isobornylester weiter oxydiert zu Kampfer.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 184635 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Fettsäureester des Isoborneols aus Pinhydrochlorid oder -bromid durch Erwärmen dieser Körper mit Fettsäuren und Zinksalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinksalze starker organischer oder anorganischer Säuren, mit Ausnahme der Zinksalze der Halogenwasserstoffsäuren und der als Oxydationsmittel wirkenden Säuren, anwendet.

*) Frühere Zusatzpatente: 185933, 187684, 189261 und 194767.

PATENTANMELDUNG C. 14375. KL. 12 o.
CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur direkten Herstellung von Kampfer aus Pinenchlorhydrat und -bromhydrat.

Vom 17. Februar 1906.

Ausgelegt den 24. Januar 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur direkten Herstellung von Kampfer aus Pinenchlorhydrat und -bromhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man diese

Verbindungen in Gegenwart von Fettsäuren mit Schwermetallen von oxydierend wirkenden Säuren erwärmt.

PATENTANMELDUNG W. 27218. KL. 12 o. DR. C. WEIZMANN
UND THE CLAYTON ANILINE CO. LIMITED IN CLAYTON-MANCHESTER.

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz.

Vom 15. Februar 1907.

Ausgelegt den 26. September 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Fettsäureisobornylestern aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Fettsäure und einem Metallsalz, dadurch gekennzeichnet, daß man als

Metallsalz Chlorzink anwendet, und zwar in einer Menge die weniger als 10% vom Gewicht des Pinenchlorhydrats beträgt.

Fr. P. 375007 vom 19. Februar 1907, 379687 vom 6. Juli 1907.

No. 193301. (B. 43037.) KL. 12 o. J. BASLER & CIE. IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols.

Vom 6. Mai 1906.

Ausgelegt den 25. Februar 1907. — Erteilt den 18. November 1907.

N. Zelinsky und J. Zelikow haben gefunden (Berl. Ber. 34, 3249), daß Alkohole beim Erhitzen mit Oxalsäure in ungesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden. So erhielten sie z. B. aus Cyklohexanol beim Erhitzen auf 100 bis 110° mit der fünffachen Menge wasserfreier Oxalsäure Tetrahydrobenzol. In gleicher Weise haben sie Menthol in Menthen und Borneol in Camphen umgewandelt.

Da bei diesen Versuchen stets ein großer Überschuß von wasserfreier Oxalsäure verwendet wurde und das Reaktionsprodukt z. B. beim Erhitzen des Borneols aus Camphen, kristallwasserhaltiger Oxalsäure und viel überschüssiger wasserfreier Oxalsäure bestand, so mußte man annehmen, daß derartige ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich mit Oxalsäure nicht vereinigen.

Es soll allerdings nach den Angaben der deutschen Patentschrift 134553 beim Erhitzen

des Pinens mit Oxalsäure Pinyloxalat entstehen, aber neben einer Anzahl anderer Produkte, wie Kampfer, Borneol, Ameisensäurepinylester, polymerisierter Nebenprodukte sowie harziger Substanzen. Die Menge des nach diesem Verfahren erhaltenen und als Pinyloxalat bezeichneten Produktes kann auch nur sehr gering sein, da so viele andere Produkte in großer Menge, z. B. hochsiedende Öle und andere, sich bilden. Zudem ist es noch fraglich, ob das sogenannte Pinyloxalat einheitlich ist und ob es überhaupt der Zusammensetzung $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot OH$ entspricht, denn es soll beim Erhitzen mit Wasser in eine Mischung von Kohlenwasserstoffen zerfallen und soll niedriger als das Pinyloformiat sieden.

Man konnte also auch nach diesen Angaben nicht erwarten, daß Terpene, z. B. Camphen beim Erhitzen mit Oxalsäure sich zu Isoborneolester vereinigen würden, wenigstens nicht ohne

Bildung von zahlreichen (polymerisierten und) anderen Produkten.

Es wurde nun gefunden, daß Camphen sich mit wasserfreier Oxalsäure, entgegen obigen Schlußfolgerungen, direkt und ohne Bildung von Nebenprodukten zu Oxalsäureestern des Isoborneols kondensiert.

Die Kondensation des Camphens mit wasserfreier Oxalsäure kann mit oder ohne Lösungsmittel, ebenso mit oder ohne Kondensationsmittel vollzogen werden.

Beispiel 1.

Eine Lösung von 100 Teilen Camphen und 100 Teilen wasserfreier Oxalsäure in 300 Teilen Aceton wird mit 5 Teilen Schwefelsäure versetzt und das Gemisch bei 15 bis 25° drei Tage lang stehen gelassen. Aus der entstandenen schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit wird nach dem Neutralisieren der Schwefelsäure mit Soda das Aceton abdestilliert; es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Öl, das aus freier Oxalsäure, saurem Oxalsäureisobornylester und neutralem Oxalsäureisobornylester nebst wenig unverändertem Camphen besteht. Die Oxalsäure wird zunächst durch Ausschütteln mit heißem Wasser entfernt, dann der saure Oxalsäureisobornylester durch Ausschütteln mit einer Sodalösung und Neutralisieren dieser Lösung mit Mineralsäure von dem neutralen Ester getrennt.

Der neutrale Isobornylester wird von dem noch beigemischten, unverändert gebliebenen Camphen durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Aus Alkohol kristallisiert er in farblosen und geruchlosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 113 bis 114°.

Der saure Oxalsäureisobornylester konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Beim längeren Stehenlassen des Öles schieden sich zwar Kristalle ab, diese bestanden aber aus Oxalsäure und neutralem Ester.

Beispiel 2.

130 Teile Camphen und 50 Teile wasserfreie Oxalsäure werden in 200 Teilen Aceton gelöst und nach dem Hinzufügen von 5 Teilen 50 prozentiger Schwefelsäure (oder (Phosphorsäure) 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Aufarbeitung wird wie bei Beispiel 1 ausgeführt.

Beispiel 3.

500 Teile Camphen, 350 Teile wasserfreie Oxalsäure und 50 Teile eines Gemisches von saurem und neutralem Oxalsäureisobornylester, wie es von einem vorhergehenden Versuche erhalten wurde, werden unter gutem Umrühren 13 Stunden lang auf 100 bis 105°

erhitzt. Der saure Oxalsäureisobornylester befördert die Kondensation, indem er die Oxalsäure und das Camphen nach und nach auflöst.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist einfacher, als bei Beispiel 1 und 2, indem man direkt mit dem Ausschütteln der Oxalsäure mit heißem Wasser beginnt, dann den sauren Ester mit Sodalösung trennt und das nicht in Reaktion getretene Camphen mit Dampf abdestilliert; zurück bleibt der neutrale Ester des Isoborneols.

Man kann Kamphen mit Oxalsäure auch durch direktes Erhitzen, also ohne Anwendung eines Lösungsmittels, kondensieren; die Kondensation verläuft aber nicht ganz so glatt, indem mehr Camphen unverändert bleibt und sich auch etwas Formylester bildet.

Beispiel 4.

100 g Camphen und 100 g wasserfreie Oxalsäure werden 12 Stunden lang unter gutem Umrühren auf 110 bis 115° erhitzt. Nach Entfernung der überschüssigen Oxalsäure wird der saure Oxalsäureester mit Sodalösung vom neutralen Ester getrennt dann mit Wasserdampf das unveränderte Camphen abdestilliert. Das etwa 25 g betragende Destillat besteht aus Camphen und etwas Isoborneolformylester.

Während also nach Zelinsky und Zelikow beim Erhitzen von Borneol mit Oxalsäure Camphene entstehen, erhält man beim Erhitzen von Camphen mit wasserfreier Oxalsäure Isoborneolester. Man kann sich dieses Verhalten auffolgende Weise erklären. Camphen vereinigt sich mit Oxalsäure zunächst zu saurem Isoborneoloxalat. Es wurde nun gefunden, daß dieser saure Ester beim Destillieren mit Wasserdampf in Camphen und Oxalsäure gespalten wird. Da nun beim Erhitzen von Borneol mit Oxalsäure zunächst Wasser abgespalten wird, so wird dieses Wasser eine Vereinigung von Camphen mit noch vorhandener Oxalsäure verhindern.

Der saure Oxalsäureisobornylester wird sehr leicht verseift; so mit Ätzkali schon in der Kälte, mit Kalk oder Barythydrat beim Kochen. Der neutrale Oxalsäureisobornylester wird durch kräftiges Umrühren mit Natronlauge in der Wärme sowie durch Kochen mit Barythydrat oder Kalkmilch, in Isoborneol und Oxalsäure gespalten.

Die Ausbeuten an Isoborneol sind fast quantitativ. Die Oxalsäureregeneration verläuft ebenfalls sehr leicht und glatt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Oxalsäureester des Isoborneols darin bestehend, daß man Camphen und wasserfreie Oxalsäure

- | | |
|--|---|
| 1. bei niederer oder höherer Temperatur unter Anwendung eines Lösungsmittels und eines Kondensationsmittels behandelt; | 2. auf höhere Temperatur mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt.
Fr. P. 369257 vom 29. August 1906. |
|--|---|

PATENTANMELDUNG Z. 5020. KL. 12 o. DR. OTTO ZEITSCHEL IN NAUMBURG.
Verfahren zur Darstellung von Bornylacetaten neben Camphen und Limonen (Dipenten) aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen durch Erhitzen mit Essigsäure.

Vom 12. August 1906.

Ausgelegt den 8. Juli 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Bornylacetaten neben Limonen (Dipenten) und Camphen aus Pinen oder pinenhaltigen Ölen durch Erhitzen mit Essigsäure, dadurch gekennzeichnet,

daß man Essigsäure in annähernd molekularer Menge anwendet und die Mischung nur einige Stunden auf 200° erhitzt.

Fr. P. 379430 vom 1. Juli 1907.

PATENTANMELDUNG F. 21882. KL. 12 o.
FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Isoborneolacetat durch Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit einem Acetat und Essigsäure.

Vom 13. Juni 1906.

Ausgelegt den 30. Mai 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Isoborneolacetat durch Erhitzen von Pinenhydrochlorid mit einem Acetat und Essigsäure, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man als Acetat ein Erdalkaliacetat verwendet.

Fr. P. 375590 vom 11. März 1907.

PATENTANMELDUNG Sch. 26578. KL. 12 o.
DR. SCHMITZ & CO., G. M. B. H. IN DÜSSELDORF.

Verfahren zur Darstellung von Borneol aus Isoborneol und dessen Estern.

Vom 16. November 1906.

Ausgelegt den 7. November 1907.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Borneol aus Isoborneol durch Erhitzen mit Alkalimetall und einem indifferenten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Temperatur erhitzt, die höher ist als der Siedepunkt des Xylols.
2. Abänderung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man an Stelle eines Alkalimetalles ein Erdalkalimetall oder in Gegenwart von Alkohol ein Alkoholat verwendet.

3. Abänderung des durch Ansprüche 1 und 2 gekennzeichneten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß das Isoborneol durch seine Ester ersetzt wird.

PATENTANMELDUNG S. 22741. KL. 12 o.
DR. ALEXIS ALEXANDER SHUKOFF IN PETERSBURG.

Verfahren zur Gewinnung von Estern des Isoborneols aus Camphen durch Erwärmen mit organischen Säuren in Gegenwart von Schwefelsäure.

Vom 6. Mai 1906.

Ausgelegt den 19. Dezember 1907.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Gewinnung von Estern des Isoborneols aus Camphen durch Erwärmen mit organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete organische Säure ganz oder

zum Teil aus einer ungesättigten organischen Säure besteht.

Fr. P. 369794 vom 15. September 1906.

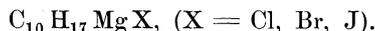
No. 182943. (H. 34167.) KL. 12 o. DR. ALBERT HESSE IN WILMERSDORF B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Borneol.

Vom 9. November 1904.

Ausgelegt den 6. November 1905. — Erteilt den 11. Februar 1907.

Die Haloidhydrate des Pinens (Pinenchlorhydrat, -bromhydrat und jodhydrat) bilden mit metallischem Magnesium nach der zuerst von Grignard (Compt. rend. 130, 1322) beschriebenen Reaktion Organomagnesiumverbindungen der allgemeinen Formel



Es wurde gefunden, daß diese Organomagnesiumverbindungen sehr leicht Sauerstoff absorbieren und dabei in komplexe Magnesiumverbindungen übergehen, welche bei der Zersetzung mit Wasser und verdünnten Säuren Borneol bilden.

Behufs Erzielung einer guten Ausbeute ist es aber erforderlich, entweder das Pinenjodhydrat als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Organomagnesiumverbindung zu benutzen oder bei Anwendung des Pinenchlorhydrats oder -bromhydrats durch Benutzung geeigneter Katalysatoren eine vollständige Umsetzung mit dem Magnesium herbeizuführen. Aus diesem Grunde ist bei dem von Barbier und Grignard im Bull. Soc. Chim. (3) 31. Band, S. 840 beschriebenen Verfahren der Darstellung von Borneol durch Oxydation der Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats eine gute Ausbeute nicht zu erzielen.

Beispiel:

1,2 kg Magnesiumfeile werden mit absolutem Äther angefeuchtet und allmählich mit einer Lösung von 10,9 kg Pinenbromhydrat (oder 8,6 kg Pinenchlorhydrat bzw. 13,2 kg Pinenjodhydrat) in 10 kg absolutem Äther

versetzt. Bei dem Chlorhydrat und Bromhydrat ist es, wie erwähnt, erforderlich, die Reaktion durch Zusatz geringer Mengen eines Katalysators, z. B. Jod, einzuleiten oder das Magnesium durch Anätzen mit Bromäthyl oder dergl. (vergl. Ehrlich und Sachs, Berichte 36, 4296) reaktionsfähiger zu machen. Nach vollendeter Reaktion wird in das Reaktionsgemisch Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gas, wie atmosphärische Luft, unter Kühlung des Reaktionsgefäßes mit Wasser eingeleitet, bis der Sauerstoff nicht mehr absorbiert wird. Durch Zusatz von Wasser und verdünnten Säuren bis zur schwach sauren Reaktion scheidet sich die Reaktionsmasse in zwei Schichten. Die untere wäßrige wird abgelassen; die ätherische Schicht wird, wenn sie sauer reagiert, neutralisiert, dann getrocknet und vom Äther durch Abdestillieren befreit. Das hierbei als Destillationsrückstand erhaltene Rohborneol wird durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln (Petroläther, Alkohol, Benzol) gereinigt oder durch Überführung in den Phthalsäureester von den Beimengungen getrennt.

Bei dem vorliegenden Verfahren gelangt man von den Pinenhaloidhydraten in glatter Weise zu der entsprechenden Hydroxylverbindung, dem Borneol, das man in fast quantitativer Ausbeute erhält. Man hat zwar schon die Magnesiumverbindung aus Pinenchlorhydrat durch Einwirkung von Kohlensäure in eine Karbonsäure übergeführt; diese Reaktion verläuft aber anscheinend wenig glatt, und es ist noch nicht genau bekannt, in welcher Weise die Kohlensäure in diesem Falle reagiert. Zu-

mal bisher eine glatte Überführung von magnesiumorganischen Verbindungen kernsubstituierter Haloidverbindungen in die entsprechenden Hydroxylverbindungen noch nicht beobachtet worden ist, war deshalb das Ergebnis des vorliegenden Verfahrens nicht vorauszusehen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Borneol durch Oxydation von Pinenhaloidhydrat-Magnesiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet,

daß man Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gas auf die Magnesiumverbindung des Pinenjodhydrats oder die unter Anwendung geeigneter Katalysatoren dargestellte Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats oder -bromhydrats einwirken läßt und die dabei entstehenden magnesiumorganischen Verbindungen mit Wasser und verdünnten Säuren zersetzt.

A. P. 826165 vom 4. November 1905, A. Hesse (Chem. Fabrik vorm. E. Schering).

No. 193177. (H. 34971.) KL. 12 o. DR. ALBERT HESSE IN WILMERSDORF B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat.

Vom 19. März 1905.

Ausgelegt den 17. April 1906. — Erteilt den 11. November 1907.

Von Houben und Kesselkaul (Ber. der chem. Ges. 35 [1902] 3695) ist mitgeteilt worden, daß das Pinenchlorhydrat $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ mit Magnesium eine Verbindung bildet. Eine Vorschrift zur Darstellung ist nicht angegeben; es ist daher anzunehmen, daß die Darstellung nach der damals üblichen, zuerst von Grignard angegebenen Weise vorgenommen worden ist, d. h. daß eine absolutätherische Lösung von Pinenchlorhydrat mit metallischem Magnesium behandelt worden ist.

Mehrfache Versuche zur Durchführung eines solchen Verfahrens haben ergeben, daß dabei nur Spuren des Pinenchlorhydrats in die Magnesiumverbindung verwandelt werden. Auch Erhitzen der Lösung gibt keine bessere Ausbeute.

Läßt man aber einen Katalysator, z. B. eine Lösung einer mit Magnesium gut reagierenden Halogenverbindung wie Jodmethyl, Bromäthyl, Brombenzol, Benzylchlorid, Bornyljodid u. dgl., auf Magnesium einwirken und dann in dieses Gemisch die ätherische Lösung des Pinenchlorhydrats einfließen, so erhält man die Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats in einer Ausbeute von mehr als 90 Prozent, eine Ausbeute, welche bei der bekannten Labilität derartiger Terpenverbindungen ganz unerwartet hoch ist.

Die Ausbeute an Magnesiumverbindung kann in der Weise bestimmt werden, daß man entweder das nicht in Reaktion gegangene Magnesium, ermittelt oder daß man nach vollendeter Reaktion das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnten Säuren zersetzt und in der auf der sauren Lösung sich absetzenden ätherischen Schicht nach dem Abdestillieren des Äthers den Gehalt an organisch gebunde-

nem Chlor ermittelt und daraus die Menge des nicht in Reaktion getretenen Chlorhydrats berechnet.

Die Verwendung von trockenem Äther bei derartigen Reaktionen ist bei der Darstellung größerer Mengen Substanz unbequem und kostspielig, da infolge der lebhaften Reaktion und der Leichtflüchtigkeit des Äthers ein großer Verlust an Äther eintritt.

Läßt man aber das Pinenchlorhydrat in anderen als ätherischen Lösungsmitteln, z. B. aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, organischen Basen u. dgl., auf Magnesium einwirken, so erhält man noch geringere Ausbeuten als bei der Einwirkung einer Lösung von Pinenchlorhydrat in Äther auf das Magnesium.

Es wurde nun gefunden, daß eine Kombination der beiden Verfahren in der in den Beispielen 2 und 3 angegebenen Weise eine gute Ausbeute an der Magnesiumverbindung ergibt und es zugleich ermöglicht, einerseits die Menge des zur Reaktion notwendigen Äthers bedeutend zu vermindern, andererseits den Siedepunkt des Gesamtgemisches so zu erhöhen, daß eine Verflüchtigung des Äthers nur in sehr geringem Maße eintritt.

Beispiel 1.

1,4 kg metallisches Magnesium werden mit einer Lösung von 0,2 kg Bromäthyl in 0,8 kg trockenem Äther übergossen. Nach kurzem Rühren beginnt eine energische Reaktion, die sich durch lebhaftes Sieden des Äthers kundgibt. Bevor die Reaktion zu Ende geht, läßt man allmählich eine Lösung von 10 kg Pinenchlorhydrat in 6 kg trockenem Äther zu der

ständig in Bewegung gehaltenen Mischung fließen, wobei man das Zufießen der Lösung so regelt, daß ein ruhiges Sieden stattfindet. Nachdem die gesamte Lösung des Pinenchlorhydrats zugefügt worden ist, wird das Reaktionsgemisch bis zum freiwilligen Abkühlen gerührt. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit über 90 pCt der Theorie.

Beispiel 2.

Zu 1,6 kg metallischem Magnesium wird allmählich eine Lösung von 300 g Jodbenzol in 0,7 kg Äther gegeben. Wenn die alsbald beginnende Reaktion in lebhaftem Gange ist, läßt man eine Lösung von 2,5 kg Pinenchlorhydrat in 1,8 kg Äther unter ständigem Umrühren zufließen und gibt weiter eine Lösung von 7,5 kg Pinenchlorhydrat in 5 kg Benzol (oder Toluol, Xylol, Pinen oder anderen geeigneten Kohlenwasserstoffen) hinzu. Durch Regelung des Zuflusses der Lösung oder durch Kühlung des Reaktionsgefäßes hält man die Temperatur in mäßigen Grenzen, so daß sie 50 bis 60° nicht übersteigt. Wenn die gesamte Lösung hinzugegeben ist und die Reaktionsmasse sich wieder abgekühlt hat, rührt man noch 1 bis 2 Stunden, wobei, wie bei der ganzen Operation, Feuchtigkeit, Sauerstoff, Kohlensäure usw. von der Reaktionsmasse ferngehalten werden müssen. Die Ausbeuten bei diesem Verfahren betragen 85 bis 90 pCt.

Beispiel 3.

Zu 0,9 kg Magnesium gibt man unter beständigem Rühren eine Lösung von 0,15 kg Jodäthyl in 1 kg Äther und dann unter weiterem Rühren eine Lösung von 6 kg Pinenchlorhydrat in 6 kg Toluol. Die lebhaftere Reaktion wird durch Kühlen des Reaktionsgefäßes so gemäßigt, daß die Temperatur der Masse nicht über 60° steigt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie im Beispiel 2.

Die Menge der in den Beispielen angegebenen Lösungsmittel kann ohne Verminderung der Ausbeute noch ermäßigt und auch erhöht werden. Auch können die zur Lösung ange-

wandten Kohlenwasserstoffe ganz oder zum Teil durch geeignete andere organische Lösungsmittel, wie Dimethylanilin, Diäthylanilin, Amyläther, Anisol usw., ersetzt werden. Die zur Einleitung der Reaktion benutzten Halogenide können auch durch andere energisch mit Magnesium reagierende Halogenderivate, wie Brombenzol, Jodmethyl, Jodäthyl, Bornyljodid, Bornylbromid, Benzylchlorid u. dgl., ersetzt werden.

Mittelst des oben beschriebenen Verfahrens ist es zum ersten Male erreicht, das Pinenchlorhydrat fast quantitativ in die reaktionsfähige Form der Magnesiumverbindung überzuführen. In der üblichen Weise der Anwendung von Katalysatoren bei der Grignardschen Reaktion, d. h. durch Zusatz geringer Mengen katalytisch wirkender Mittel zu der Mischung von Magnesium mit der Lösung des Pinenchlorhydrats, läßt sich diese glatte Umsetzung des Pinenchlorhydrats nicht erzielen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine ätherische Lösung eines mit Magnesium energisch reagierenden Alkyl- oder Arylhalogenids auf Magnesium einwirken läßt und dann der Mischung, bevor die Reaktion zu Ende gegangen ist, eine ätherische Lösung von Pinenchlorhydrat zugibt.
2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat, darin bestehend, daß man den als Lösungsmittel angewandten Äthyläther teilweise durch andere Äther, Kohlenwasserstoffe oder organische Basen ersetzt.

E. P. 21757 vom 25. Oktober 1905. A. P. 826166 vom 4. November 1905, A. Hesse (Chem. Fabrik vorm. E. Schering). Fr. P. 359547 vom 2. November 1905. Vergl. die ausführlichen Angaben von A. Hesse, Ber. 39, 1127.

No. 189476. (H. 37259.) KL. 12o. DR. ALBERT HESSE IN WILMERSDORF B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe.

Vom 27. Februar 1906.

Ausgelegt den 27. Mai 1907. — Erteilt den 26. August 1907.

Bei der Grignardschen Reaktion verhalten sich bekanntlich die Chloride ganz anders als die Brom- und Jodderivate. Während

die letzteren beiden Verbindungsreihen meist leicht und glatt in die entsprechenden Magnesiumverbindungen übergehen, ist es unter

den bisher in der Literatur beschriebenen Fällen in der Regel nicht gelungen, die aromatischen Chlorverbindungen unter Anwendung der bisher üblichen Methoden in Magnesiumverbindungen überzuführen. Auch die Anwendung der in der Patentschrift 151880 angegebenen Katalysatoren Jod, Bromäthyl usw., welche bei den dort beschriebenen Reaktionen mit Chlorderivaten von Naphthenen die Reaktion mit Magnesium beschleunigen, führt bei aromatischen Chlorderivaten nicht zum gewünschten Ziele. Nach einem Verfahren des Erfinders (vergl. Ber. d. D. chem. Ges. 39 [1906], 1147) kann man das Pinenchlorhydrat mit reichlichen Ausbeuten in eine Magnesiumverbindung überführen.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Einwirkung des Magnesiums auf das Pinenchlorhydrat, die sonst nicht zustande kommt, durch Anwesenheit eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids herbeiführt, indem man entweder ein solches fertig gebildet mit der Mischung von Magnesium mit Pinenchlorhydrat zusammenbringt oder letzteres zu dem in Reaktion befindlichen Gemisch von Magnesium und Alkyl- oder Arylhalogenid hinzufügt.

Es wurde nun gefunden, daß dieses Verfahren allgemein anwendbar ist, um aromatische Chlorverbindungen, die in der bisher üblichen Weise nicht mit Magnesium reagieren, in eine Magnesiumverbindung überzuführen.

Man hat allerdings schon bei der Darstellung der Magnesiumverbindung des Bromdimethylanilins derart gearbeitet, daß man das Magnesium mit einem Alkylbromid behandelt und dann erst (nach Abgießen der Hauptmenge der Flüssigkeit) zur Einwirkung auf das andere Bromid gebracht hat (Ber. 36, 1903, S. 4296 und 4297). Ganz abgesehen aber davon, daß bei diesem Verfahren die Einwirkung einer Anätzung des Magnesiums und nicht dem dem letzteren etwa noch anhaftenden Alkylmagnesiumbromid zugeschrieben wurde, ließen sich daraus keinerlei Schlüsse auf das Verhalten der Chloride ziehen.

Tatsächlich aber zeigen die Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenide gegenüber den Chloriden ein anderes Verhalten als andere Katalysatoren, selbst im Vergleich mit dem Fall des Zusatzes eines Halogenalkyls oder -aryls, bei dem doch zunächst die Bildung eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids eintreten und dieses dann die Reaktion zwischen dem Chlorid und dem Magnesium herbeiführen könnte. Dies ist aber, wie Vergleichsversuche gezeigt haben, innerhalb technisch in Betracht kommender Zeiten nicht der Fall, dagegen tritt die Reaktion zwischen dem Chlorid und dem Magnesium sofort bei Anwesenheit von Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid ein.

Beispielsweise konnte aus einem Gemisch von Chlorbenzol, Magnesium und Äther, dem

Friedlaender. VIII.

Bromäthyl zugesetzt worden war, noch nach vier Tagen das Chlorbenzol quantitativ wiedergewonnen werden. Bei Zusatz von Äthylmagnesiumbromid dagegen trat sofort lebhaftere Reaktion ein, die bis zum nächsten Tage anhielt; es konnten dann nur noch 7 pCt des Chlorbenzols unverändert isoliert werden. Wurde die Reaktion durch Kochen weitergetrieben, so waren nur noch 4,5 pCt des Chlorbenzols unverändert. Ließ man das Chlorbenzol zu einem in Reaktion befindlichen Gemisch von Magnesium und Bromäthyllösung zuffießen, so waren nach Beendigung der sofort beginnenden Reaktion nur 4,3 pCt des Chlorbenzols unverändert.

Die praktische Ausführung des Verfahrens gestaltet sich wie folgt.

Beispiel 1.

7 kg Magnesium werden mit einer Lösung von 1 kg Bromäthyl in 6 kg Äther versetzt. Sobald die Reaktion in lebhaftem Gange ist, wird eine Lösung von 30 kg Chlorbenzol (oder Chlortoluol, Benzylchlorid, Chlorcymol oder analoge Chloride in den ihren Molekulargewichten entsprechenden Mengen) in 20 kg Äther allmählich zugefügt. Die Reaktion erfolgt sofort und wird, wenn sie nachläßt, durch mehrstündiges Erhitzen zu Ende gebracht. Der zur Lösung der Chloride benutzte trockene Äther kann ganz oder teilweise durch Benzol oder andere Lösungsmittel ersetzt werden.

Beispiel 2.

7 kg Magnesium werden mit einer Lösung von 30 kg Chlorbenzol (bezw. den dem Molekulargewicht entsprechenden Mengen anderer Chloride) in 20 kg Äther versetzt. Dann wird eine aus 1 kg Bromäthyl (oder den entsprechenden Mengen Brommethyl, Jodäthyl, Jodmethyl usw.), 0,2 kg Magnesium und 4 kg Äther dargestellte Lösung von Bromäthylmagnesium (bezw. Brommethylmagnesium, Jodäthylmagnesium, Jodmethylmagnesium usw.) allmählich in das erste Gemisch eingetragen und die sich alsbald einstellende Reaktion schließlich durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler zu Ende gebracht. Der zum Lösen des Chlorids benutzte Äther kann ganz oder teilweise durch andere Lösungsmittel ersetzt werden.

Die auf dem einen oder anderen Wege dargestellten Magnesiumverbindungen der Chloride können in ganz gleicher Weise zu Umsetzungen verwandt werden wie die der entsprechenden Bromide bezw. Jodide.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen

Reihe, dadurch gekennzeichnet, daß man ein energisch mit Magnesium reagierendes Alkyl- oder Arylhalogenid mit Magnesium in Reaktion bringt und in die reagierende Mischung die Lösung des in eine Magnesiumverbindung überzuführenden Chlorids einträgt.

2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Magnesiumverbindungen aromatischer Chlor-

derivate, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch von Magnesium und der Lösung des Chlorids eine Lösung eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids einwirken läßt, oder umgekehrt, die ätherische Lösung eines Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids mit Magnesium und einer Lösung eines aromatischen Chlorids versetzt.

No. 161306. (C. 12692.) KL. 12o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol.

Vom 28. April 1904.

Ausgelegt den 16. Februar 1905. — Erteilt den 8. Mai 1905.

Es ist bekannt, daß man Borneol und Isoborneol durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Permanganat usw., in Kampfer überführen kann. Allen diesen Verfahren haftet jedoch der Mangel an, daß die Reduktionsprodukte der Oxydationsmittel (z. B. die Chromoxydsalze) dem Kampfer beigemischt sind und dessen Raffination erschweren.

Sehr glatt und ohne jene störenden Beimengungen gelangt man jedoch zum Kampfer, wenn man die Oxydation mit Ozon bewirkt.

Daß die Oxydation mit Ozon sich glatt gestalten würde, war durchaus nicht zu erwarten. Abgesehen davon, daß z. B. bei Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Isoborneol hauptsächlich nur Aldehyde gebildet werden, so daß also nicht mit jedem Oxydationsmittel ein Erfolg zu erreichen ist, hätten sich bei Anwendung von Ozon leicht Anlagerungsprodukte bilden können, die wegen ihrer Explosivität die technische Ausführbarkeit des Verfahrens unmöglich gemacht haben würden.

Ferner ist zu bemerken, daß z. B. bei der Einwirkung von Ozon auf Camphen kein Kampfer gebildet wird, sondern nur Camphenilol und Formaldehyd, während durch andere Oxydationsmittel das Camphen sich in Kampfer überführen läßt.

Die Oxydation von Borneol und Isoborneol mit Hilfe von Ozon verläuft auch wesentlich besser als die gleiche Oxydation anderer Alkohole, beispielsweise des Glycerins. Nach den Angaben von Harries (Berichte d. D. chem. Ges. XXXVI, 1903, Seite 1936) kann hierbei nur das Osazon des Dioxyacetons erhalten werden, während im vorliegenden Falle sofort

fast reiner Kampfer gewonnen wird. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

Beispiel 1.

10 kg Isoborneol werden in 40 kg niedrig siedendem Petroläther gelöst und 10 kg Wasser hinzugegeben. Alsdann wird die zur Oxydation notwendige Menge Ozon bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird ein Teil des Petroläthers abdestilliert und dadurch der Kampfer zur Kristallisation gebracht.

Beispiel 2.

10 kg Borneol werden in 75 kg 95 prozentiger Essigsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur Ozon hindurchgeleitet, bis der größte Teil des Ozons unverbraucht hindurchgeht. Alsdann destilliert man die Hauptmenge der Essigsäure ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, neutralisiert mit Soda und reinigt den ausgeschiedenen Kampfer in bekannter Weise.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation der erwähnten Alkohole durch Behandlung mit Ozon bewirkt.

A. P. 801483 vom 18. April 1905, Stephan und Hunsalz (Chem. Fabrik vorm. E. Schering).

No. 161523. (C. 12750.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Isoborneol.

Vom 18. Mai 1904.

Ausgelegt den 16. Februar 1905. — Erteilt den 15. Mai 1905.

Es ist bekannt, daß Isoborneol durch Behandeln mit gewissen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Salpetersäure und Permanganat, in Kampfer übergeht. Es wurde nun gefunden, daß die Oxydation auch durch Sauerstoff oder Luft mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen bewirkt werden kann. Das war nicht vorauszusehen, denn nicht alle Oxydationsmittel führen zu dem gewünschten Ziele. Es ist sogar aus dem Umstande, daß das Isoborneol als ein tertiärer Alkohol angesehen wird, zu schließen, daß bei einer normal verlaufenden Oxydation kein Kampfer gebildet wird. In der Tat werden z. B. bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Isoborneol hauptsächlich Aldehyde gebildet. Bei der Oxydation mit Luft oder Sauerstoff wird dagegen kein Aldehyd und auch kein anderes Keton erhalten. Die Oxydation verläuft also in überraschender Weise sehr glatt. Hierzu kommt noch, daß die Verwendung eines so billigen Oxydationsmittels wie Sauerstoff oder Luft vor den anderen Oxydationsmitteln wesentliche technische Vorteile bietet.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

1. 1 kg Isoborneol wird auf etwa 160° erhitzt und durch langsames Überleiten von im ganzen 300 l Sauerstoff in Dampf verwandelt. Dieses Dampfgemisch wird über Spiralen aus Kupferdrahtnetz bei einer Temperatur von etwa 180° so geleitet, daß es während etwa 3 Stunden diese Temperatur behält. Nach dem Passieren wird das Dampfgemisch abgekühlt, wobei sich ein Sublimat absetzt, das 20 pCt Kampfer enthält neben

unverändertem Isoborneol, welches wieder in die Fabrikation genommen wird. Andere Ketone oder Aldehyde treten nicht auf. Es werden nur geringe Mengen von Kohlensäure gebildet (etwa 1 pCt des Ausgangsmaterials entsprechend).

2. 1 kg Isoborneol wird auf etwa 170° erhitzt und durch einen Luftstrom von etwa 300 l in Dampf übergeführt. Dieser Luftstrom wird bei 175 bis 177° über Kupfer derartig geleitet, daß die einzelnen Teile des Dampfgemisches etwa 3 Stunden mit dem erhitzten Kupfer in Berührung sind. Das abgekühlte Sublimat enthält etwa 6 pCt Kampfer neben unverändertem Isoborneol, das wieder in die Fabrikation zurückgeht.

3. 1 kg Isoborneol wird auf etwa 180° erwärmt und durch Überleiten von etwa 250 l Sauerstoff verflüchtigt. Die Dämpfe werden durch ein auf etwa 180° erwärmtes Glasrohr geleitet, das mit Tonscherben als indifferenten Füllmasse beschickt ist. Hierbei entsteht ein Gemisch von Kampfer, Camphen und Isoborneol.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Isoborneol, darin bestehend, daß man ein Gemisch von Isoborneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft, sei es mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen, erwärmt.

E. P. 9008 vom 28. April 1905. A. P. 801485 vom 11. Mai 1905, Stephan und Rehlaender (Chem. Fabrik vorm. E. Schering).

No. 166722. (C. 13208.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK AUF AKTIEN
(VORM. E. SCHERING) IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol.

Zusatz zum Patente 161523 vom 18. Mai 1904.

Vom 6. Dezember 1904.

Ausgelegt den 14. August 1905. — Erteilt den 6. November 1905.

Nach dem durch Patent 161523¹² geschützten Verfahren gelingt es, durch Oxydation mittelst Sauerstoffs oder Luft das Iso-

borneol im Kampfer überzuführen. Es wurde nun gefunden, daß in gleicher Weise auch das Borneol zu Kampfer oxydiert wird.

Man verfährt beispielsweise wie folgt:

1. Man erhitzt 1 kg Borneol auf etwa 160° und leitet bei dieser Temperatur Sauerstoff darüber. Das Dampfgemisch führt man bei einer Temperatur von etwa 190° über Spiralen aus Kupferdrahtnetz als Kontaktsubstanz derartig, daß es etwa 3 Stunden auf dieser Temperatur bleibt. Das nach dem Erkalten erhaltene Sublimationsprodukt enthält neben unverändertem Borneol, das zu neuen Operationen verwendet wird, 7 bis 8 pCt Kampfer.

Bei Anwendung von Platinasbest als Kontaktsubstanz ist die Ausbeute an Kampfer etwas geringer.

2. Man leitet bei einer Temperatur von etwa 195° Borneoldampf mit einem Sauerstoffstrom von etwa 300 ccm pro Stunde durch ein Kupferrohr, das mit Tonscherben als indifferenten Füllmasse beschickt ist. Nach etwa achtstündiger Einwirkung entsteht ein

Sublimationsprodukt, das etwa 25 pCt Kampfer enthält.

Wendet man Luft zum Oxydieren des Borneols an, so ist die Ausbeute an Kampfer etwas geringer.

Neben unverändertem Borneol werden stets nur geringe Mengen von Kohlensäure und Wasser gefunden; andere Nebenprodukte sind nicht vorhanden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 161523 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kampfer, dadurch gekennzeichnet, daß man das Isoborneol durch Borneol ersetzt, indem man das Gemisch von Borneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft, sei es mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen, erwärmt.

No. 177290. (B. 37228.) Kl. 12o. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF
B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol.

Vom 21. Mai 1904.

Ausgelegt den 13. April 1905. — Erteilt den 24. September 1906.

Die bisher bekannten Versuche zur Oxydation von Isoborneol führten in saurer Lösung nicht zu einer glatten Darstellung des Kampfers. Bei dem Verfahren des Patents 157590, Kl. 12, wird das obige Ziel durch Oxydation in alkalischer Flüssigkeit, nämlich mit einer verdünnten Lösung von Permanganat, erreicht.

Es wurde nun gefunden, daß die Oxydation von Isoborneol zu Kampfer sich sehr leicht und rasch mit einer wäßrigen Chlorklösung vollzieht. Bei gutem Durchmischen der Flüssigkeit wirkt das Chlor, solange noch Isoborneol vorhanden ist, nicht auf den bereits gebildeten Kampfer. Vermeidet man also einen Überschuß von Chlor, so wird der Kampfer rein ohne Beimengung von Nebenprodukten erhalten.

Die glatte Bildung eines Ketons aus dem entsprechenden Alkohol durch wäßriges Chlor ist sehr überraschend, da Chlor im allgemeinen aus Hydroxylverbindungen Chlorderivate erzeugt. Von Zincke und Kuester (Ber. 23, 2203) ist zwar schon einmal die Gewinnung eines Ketons durch Oxydation mit wäßrigem Chlor beschrieben; es wurde nämlich aus der Säure $C_5Cl_6OH \cdot COOH$ auf diese Weise das Keton C_5Cl_6O erhalten. Es handelt sich aber

in diesem Falle um vollständig chlorierte Produkte, die keinen direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff enthalten. Außerdem erfolgt hier die Ketonbildung unter Verlust von Kohlenstoff. Die Reaktion erinnert an den bekannten Zerfall der α -Oxysäuren in Kohlenoxyd und Aldehyde und hat also mit der den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ zu dem Keton $C_{10}H_{16}O$ nichts gemein.

Die Herstellung von Kampfer aus Borneol unter Zuhilfenahme von Brom ist bereits in Liebigs Annalen 230, S. 228, von Wallach beschrieben. Dieser Vorgang jedoch vollzieht sich in zwei getrennten Phasen. Es wird zunächst durch Einwirkung von Brom auf Borneol ein kristallisiertes Bromderivat erhalten, welches beim Behandeln mit Alkali oder Alkohol zum Teil in Kampfer übergeführt wird, während sich ein Teil des Borneols wieder zurückbildet. Der Reaktionsverlauf bei der Oxydation des Isoborneols mit wäßrigem Chlor unterscheidet sich hiervon dadurch, daß kein chlorhaltiger Körper als Zwischenprodukt auftritt. Die Wirkung des wäßrigen Chlors ist nur eine rein oxydierende. Nach vorliegender Erfindung wird in einer Operation eine glatte

Gewinnung des Kampfers erreicht. Es ist dies um so bemerkenswerter, weil bei dem vorliegenden Verfahren, wenn die Reaktion einmal eingeleitet ist, das Chlor auch mit bereits gebildetem Kampfer zusammentrifft, weil also die Bedingungen zu der unerwünschten Bildung von Chlorkampfer gegeben wären.

Bei der Ausführung des Verfahrens kann das Isoborneol in fein gepulvertem Zustande oder in einem geeigneten Mittel wie Benzol gelöst zur Verwendung kommen.

Beispiel.

15,4 kg Isoborneol, in 16 kg Benzol gelöst, werden mit einer Lösung von 7,1 kg Chlor in 900 l Wasser bei gewöhnlicher Tem-

peratur durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit ist das Chlor verbraucht.

Beim ruhigen Stehen scheidet sich die benzolische Lösung des Kampfers ab und wird dann von der wäßrigen Schicht abgehoben.

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation des Isoborneols durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser bewirkt.

Fr. P. 352888 vom 31. März 1905.

No. 177291. (B. 37281.) Kl. 12 o. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF
B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol.

Zusatz zum Patente 177290 vom 21. Mai 1904.

Vom 28. Mai 1904.

Ausgelegt den 13. April 1905. — Erteilt den 24. September 1906.

Das Patent 177 290, Kl. 12, betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Isoborneol durch Oxydation mit Chlor bei Gegenwart von Wasser.

Es hat sich nun weiter gefunden, daß diese Reaktion sich auch bei Abwesenheit von Wasser vollzieht.

Schon beim Überleiten von Chlorgas über fein gepulvertes Isoborneol erfolgt Einwirkung, indem sich die Masse erwärmt und Salzsäuregas entweicht. Zur Mäßigung der Reaktion verwendet man zweckmäßig mit einem indifferenten Gas verdünntes Chlor und sorgt durch äußere Kühlung und gutes Mischen der Masse für einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion.

Das Isoborneol kann auch in einem geeigneten Mittel (z. B. Benzol, Chloroform) gelöst zur Verwendung kommen.

Beispiel.

In eine Lösung von 15,4 kg Isoborneol in 40 kg Chloroform leitet man unter Rühren

und äußerer Kühlung 7,1 kg Chlor. Es entweicht gasförmige Salzsäure. Wenn die berechnete Chlormenge eingeleitet ist, wäscht man die Lösung mit Wasser und destilliert das Chloroform ab. Der Kampfer bleibt als kristallinische farblose Masse zurück und kann durch Umlösen, z. B. aus Petroläther, leicht rein erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 177 290 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung von Chlor auf Isoborneol bei Abwesenheit von Wasser ausführt.

A. P. 802792 vom 2. Mai 1905, L. Ach (C. F. Boehringer & Söhne). Fr. P. 352888

No. 179738. (B. 40378.) KL. 12 o. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF
B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol.

*Zusatz zum Patente 177290 vom 21. Mai 1904. *)*

Vom 2. Juli 1905.

Ausgelegt den 9. April 1906. — Erteilt den 12. November 1906.

Das durch die Patente 177 290 und 177 291 geschützte Verfahren zur Darstellung von Kampfer besteht darin, daß man auf Isorneol oder dessen Lösungen bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Wasser Chlor einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß ganz in derselben Weise und unter denselben Bedingungen auch das dem Isorneol isomere Borneol durch Oxydation mittelst Chlor glatt in Kampfer übergeführt werden kann.

Es ist bereits eine Überführung von Borneol in Kampfer mit Hilfe von Brom bekannt (Wallach, Liebigs Annalen 230 [1885], S. 228). Durch Einwirkung von Brom auf Borneol erhielt Wallach ein gut kristallisierendes Borneolbromid von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}OBr_2$. Dieses Bromid wurde nach der Isolierung, also bei Abwesenheit von freiem Brom, durch Behandeln mit wäßriger Kalilauge oder Alkohol zum Teil in Kampfer übergeführt, daneben wurde Borneol zurückgewonnen.

Es wird also die Überführung von Borneol in Kampfer in zwei Operationen bewerkstelligt, und daneben geht ein beträchtlicher Teil des Broms verloren, d. h. er wird nicht zur Oxydation des Borneols verwendet.

Von dieser Überführung unterscheidet sich das vorliegende Verfahren wesentlich. Es wird an Stelle des teuren Broms, das für eine technische Kampfergewinnung kaum in Betracht kommt, Chlor verwendet. Ferner

wird im vorliegenden Verfahren das Endziel in einer Operation erreicht, ohne daß die Bildung eines Borneolchlorids zu beobachten wäre, und dabei wird das Borneol glatt in Kampfer übergeführt. Dieser glatte Reaktionsverlauf war um so weniger zu erwarten, als bei dem Verfahren Chlor auch mit bereits gebildetem Kampfer in Berührung kommt, wobei a priori die Bildung von gechlortem Kampfer wahrscheinlich war. Daß sich kein Chlorkampfer bilden würde, war aus den Versuchen von Wallach keineswegs zu sehen.

Die Vorteile des vorliegenden Verfahrens gegenüber der Wallachschen Methode sind also: glatter Verlauf der Reaktion in einem einzigen Prozeß, Verwendung eines billigeren Oxydationsmittels, das noch dazu ein geringeres Molekulargewicht hat, und quantitative Ausnutzung dieses Oxydationsmittels.

Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Oxydation des Isorneols gemäß den Patenten 177290 und 177291. Der erhaltene Kampfer ist technisch chlorfrei, d. h. sein Chlorgehalt beträgt nur 0,1 bis 0,2 pCt.

Patent-Anspruch:

Abänderung der durch die Patente 177290 und 177291 geschützten Verfahren zur Darstellung von Kampfer, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Isorneol Borneol mit Chlor behandelt.

No. 182300. (B. 37666.) KL. 12 o. C. F. BOEHRINGER & SÖHNE IN WALDHOF
B. MANNHEIM.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isorneol oder Borneol.

Vom 16. Juli 1904.

Ausgelegt den 2. April 1906. — Erteilt den 28. Januar 1907.

Leitet man sogenannte gasförmige salpetrige Säure über Isorneol, so wird sie unter Wärmeentbindung begierig aufgenommen, indem zunächst das Isorneol oberflächlich feucht wird und dann allmählich zerfließt.

Es entsteht eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich durch Abscheidung von Wasser trübt. Sättigt man die Flüssigkeit unter Abkühlen mit dem Gas, bis sie blaugrün gefärbt ist, und überläßt die Lösung nun sich selbst, so

*) Früheres Zusatzpatent 177291.

tritt nach einiger Zeit Erwärmung ein, es entweichen Stickoxyde, die sich an der Luft rot färben. Das Reaktionsprodukt stellt schließlich der Hauptsache nach ein klares, schwach gefärbtes Öl dar, während am Boden des Gefäßes eine geringe Menge einer wäßrigen Flüssigkeit abgeschieden ist. Das Öl zeigt nun die Eigenschaft, daß es, mit Wasser zusammengebracht, sofort zu Kampfer erstarrt.

Kachler hat bereits in Liebigs Annalen 159, 283 ein Öl, das dieselben Eigenschaften zeigt, als salpetersauren Kampfer beschrieben. Es wurde bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure als Nebenprodukt erhalten.

Die aus Isoborneol mit nitrosen Gasen und ferner aus Kampfer mit Salpetersäure erhaltenen Produkte sind höchstwahrscheinlich strukturidentisch.

Das gleiche Verhalten, wie oben beim Isoborneol beschrieben ist, zeigt auch das Borneol beim Überleiten von salpetriger Säure.

Diese Eigenschaft der beiden Borneole läßt sich leicht zur technischen Herstellung von Kampfer verwerten, da dieser hierbei in guter Ausbeute rein und ohne Nebenprodukte gewonnen wird.

Der Verbrauch von gasförmiger salpetriger Säure ist bei dem Verfahren verhältnismäßig gering, denn die entweichenden Gase oxydieren sich beim Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft wieder und können dann von neuem dem gleichen Zweck dienen.

Reines Stickoxyd wirkt nicht auf die Borneole, wohl aber, wenn es mit Luft oder Sauerstoff vermischt wird.

Statt des festen Borneols oder Isoborneols kann man bei dem neuen Oxydationsverfahren auch ihre Lösungen in einem geeigneten Medium, wie Chloroform, Ligroin oder Äther, zur Verwendung bringen.

Die Oxydation der Borneole mit Salpetersäure zu Kampfer ist schon ausgeführt. Es wird hierbei wegen der weiteren Oxydation des Kampfers durch Salpetersäure zu Kampfersäure usw. (Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., Bd. 3, S. 469) keine gute Ausbeute erzielt. Im Gegensatz dazu führt vorliegendes Verfahren zu einer glatten Gewinnung von Kampfer.

Beispiel 1.

In einem von außen mit Wasser kühlabaren emaillierten Rührkessel, der mit einem Einleitungsrohr versehen ist, verflüssigt man 10 kg Isoborneol durch Einleiten von trockenen

nitrosen Gasen. Die entweichenden Dämpfe passieren einen Rückflußkühler, um das Mitreißen von Substanz zu verhüten.

Sobald alles Isoborneol aufgelöst ist, kühlt man von außen mit Wasser ab und setzt so das Einleiten von Gas so lange fort, bis die Flüssigkeit grünblau gefärbt ist.

Überläßt man nun die Masse sich selbst, so tritt nach einiger Zeit Temperaturerhöhung ein, und es entweichen Stickoxyde. Nötigenfalls sorgt man durch äußere Kühlung dafür, daß die Temperatur 60 bis 70° nicht übersteigt. Wenn die Reaktion beendet ist, sinkt die Temperatur der Masse. Nach einigen Stunden läßt man den Kesselinhalt unter Umrühren in 100 l Wasser in einem dünnen Strahl langsam einfließen; sofort scheidet sich der Kampfer in reinem Zustande ab. Die Ausbeute beträgt etwa 95 pCt.

Beispiel 2.

Bringt man an Stelle des im Beispiel 1 verwendeten Isoborneols 10 kg Borneol in den Kessel, so ist der Verlauf der ganzen Operation der gleiche wie bei Beispiel 2 beschrieben.

Beispiel 3.

In eine Lösung von 10 kg Isoborneol in 8 kg Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Gefäß befindet, leitet man einen langsamen Strom von sogenannter gasförmiger salpetriger Säure. Nach kurzer Zeit kommt der Äther ins Sieden. Man setzt das Durchleiten so lange fort, bis das Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion anzeigt.

Man schüttelt nun die ätherische Lösung mit Wasser und dann mit Alkali durch.

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Kampfer als Kristallmasse zurück. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol oder Borneol, darin bestehend, daß man auf Isoborneol oder Borneol nitrose Gase einwirken läßt und das entstehende Oxydationsprodukt mit Wasser zersetzt.

A. P. 802793 vom 28. Juni 1905, L. Ach (C. F. Boehringer & Söhne). Fr. P. 365974 vom 7. Mai 1906 (Chem. Fabrik von Heyden).

PATENTANMELDUNG B. 38311. KL. 12 o.
DR. A. BEHAL, P. MAGNIER UND CH. TISSIER IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol.

Vom 2. Juni 1904.

Ausgelegt den 26. Juli 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung,</p>	<p>dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation bei Gegenwart eines Lösungsmittels vollzogen wird, welches das Oxydationsmittel und die zu lösenden Substanzen löst.</p>
--	---

PATENTANMELDUNG G. 22079. KL. 12 o.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol.

Vom 5. November 1905.

Ausgelegt den 2. April 1906.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol, darin bestehend, daß man Isoborneol in wäßriger Suspension oder Emulsion eventuell unter Zusatz einer</p>	<p>geringen Menge eines Sauerstoffüberträgers wie Mangan-, Nickel- oder Kobaltverbindungen mit unterchlorigsauren Salzen behandelt.</p> <p>E. P. 2520 vom 1. Februar 1906. Fr. P. 362956 vom 2. Februar 1906.</p>
---	---

PATENTANMELDUNG G. 22459. KL. 12 o.
GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol.

Zusatz zur Anmeldung G. 22079.

Vom 28. Januar 1906.

Ausgelegt den 28. Januar 1907.

<p>Patent-Anspruch: Abänderung des durch Anm. G. 22079 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation nicht mit fertigen Hypochlorit, sondern durch</p>	<p>Elektrolyse der wäßrigen Suspension oder Emulsion von Isoborneol in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalichloriden mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge eines Sauerstoffüberträgers bewirkt.</p>
---	---

No. 197161. (B. 42946.) KL. 12 o. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Isoborneol durch Oxydation mit Permanganaten in saurer Lösung.

Vom 28. April 1906.

Ausgelegt den 12. August 1907. — Erteilt den 23. März 1908.

<p>Es finden sich in der Literatur bereits einige Angaben über die Oxydation von Isoborneol</p>	<p>zu Kampfer mittelst Permanganat. So ist in den Berichten d. D. chem. Ges. XXXIII, S. 3430</p>
---	--

mitgeteilt, daß in Eisessig gelöstes Isoborneol mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat Kampfer liefert. Indessen stehen der hohe Preis des Eisessigs sowie die geringe Ausbeute (nach den Angaben im Patent 157 590 sollen 10 pCt Kampfer gebildet werden) einer technischen Verwendung dieses Verfahrens entgegen.

Von Majewski (Inaugural-Dissertation, Leipzig 1898, S. 40) sowie in dem Patent 157 590 ist dann gezeigt worden, daß man Isoborneol mit Permanganat ohne Zusatz von Säure zu Kampfer oxydieren kann. Das Verfahren hat jedoch unter anderem den Nachteil, daß es lange Zeit — mehrere Tage bis über einen Monat (Dissertation l. c.) — in Anspruch nimmt.

Es wurde nun gefunden, daß sich Isoborneol durch Permanganate leicht und glatt zu Kampfer oxydieren läßt, wenn man in saurer Lösung in Gegenwart von Wasser oder anderen die Säure verdünnenden, indifferenten Mitteln arbeitet. Man kann dabei Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, oder organische Säuren oder saure Salze, wie Bisulfate, oder solche neutrale Salze, die in Lösung saure Reaktion zeigen, wie Kupfersulfat, Kupferchlorid, anwenden. Die Oxydation ist z. B. bei Anwendung von Säuren und sauren Salzen in etwa 5 Stunden, von Kupfersalzen in etwa 24 Stunden beendet, und es entsteht dabei in einer Ausbeute von 80 pCt und mehr ein Kampfer von vorzüglicher Reinheit.

Beispiel 1.

100 Teile Isoborneol werden in etwa 200 Teilen Benzol gelöst und etwa 1000 Teile Wasser zugesetzt. Die Flüssigkeiten werden intensiv verrührt und nach und nach eine Lösung von 80 Teilen Permanganat in etwa 2000 Teilen Wasser, das mit etwa 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, zugegeben. Nach beendeter Oxydation macht man alkalisch und treibt Benzol und Kampfer mit Wasserdampf über. An Stelle von Schwefel-

säure kann man auch die entsprechende Menge von z. B. 10 prozentiger Essigsäure anwenden.

Beispiel 2.

100 Teile Isoborneol werden in 150 Teilen Petroläther gelöst und mit 1000 Teilen Wasser stark verrührt. Wie oben angegeben, wird eine Lösung von 75 Teilen Permanganat und etwa 55 Teilen Natriumbisulfat in 2000 Teilen Wasser zugesetzt. Aufarbeitung wie oben.

Beispiel 3.

100 Teile Isoborneol werden in etwa 180 Teilen Benzol gelöst und 1000 Teile Wasser zugegeben. In die intensiv verrührten Flüssigkeiten wird, wie angegeben, eine Lösung von 70 Teilen Permanganat und 80 bis 100 Teilen Kupfersulfat in etwa 2000 Teilen Wasser zugegeben. Nach der Neutralisierung erfolgt die Aufarbeitung wie angegeben.

Beispiel 4.

20 Teile Isoborneol werden in etwa 300 Teilen Aceton gelöst. In die Lösung werden 15 Teile fein gepulvertes Permanganat und etwa 10 Teile Eisessig mit Aceton verdünnt unter intensivem Rühren allmählich eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird das Aceton abdestilliert und der Rückstand der Dampfdestillation unterworfen. Der erhaltene Kampfer wird eventuell weiter gereinigt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Isoborneol durch Oxydation mit Permanganaten in saurer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation des Isoborneols in Gegenwart von Wasser oder anderen die Säure verdünnenden, indifferenten Mitteln durchgeführt wird.

PATENTANMELDUNG R. 21957. KL. 12 o. DR. ALBERT WEIL IN GÖRLITZ.

Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol.

Vom 30. November 1905.

Ausgelegt den 3. Juni 1907.

<p>Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Kampfer durch Oxydation von Isoborneol, dadurch ge-</p>	<p>kennzeichnet, daß man die Oxydation vermittelt einer wäßrigen Lösung von freier unterchloriger Säure bewirkt.</p>
---	--

No. 164507. (H. 33017.) KL. 12 o. DR. ALBERT HESSE IN WILMERSDORF B. BERLIN.

Verfahren zur Reinigung von Kampfer.

Vom 19. Mai 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1905. — Erteilt den 18. September 1905.

Sowohl der natürliche, aus ätherischen Ölen gewonnene Kampfer wie der künstlich aus Borneol, Isoborneol, Camphen dargestellte Kampfer enthält Verunreinigungen, welche ihrer ähnlichen Eigenschaften (Siedepunkt, Löslichkeit usw.) wegen nur schwer vom Kampfer durch Destillation, Umkristallisation usw. getrennt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß der Kampfer nicht nur in Vitriolöl (vergl. Gmelin-Kraut, Hdb. d. org. Chemie, 4. Aufl., Bd. IV [1862], 321), sondern auch in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich ist, während die Verunreinigungen nicht gelöst oder von der Säure in andersartige, unlösliche Produkte umgewandelt werden. Dieses verschiedene Verhalten gestattet, eine glatte und einfache Trennung der beiden Produkte und damit eine Reinigung des Kampfers zu erzielen.

Reiner Kampfer ist in 2 bis 3 Gewichtsteilen 65 prozentiger Schwefelsäure glatt und klar löslich. Selbst 50 bis 60 prozentige Säure nimmt noch nennenswerte Mengen Kampfer auf. In konzentrierter Säure ist der Kampfer in der Kälte gleichfalls klar und leicht löslich, bei größeren Mengen Substanz tritt Erwärmung ein, welche zur teilweisen Bildung von Sulfonsäuren Veranlassung gibt.

Aus den schwefelsauren Lösungen läßt sich der Kampfer durch Verdünnen mit Wasser in Form eines feinpulverigen, weißen Niederschlages ausfällen, welcher die unangenehme Eigenschaft des kristallinen Kampfers, beim Lagern zusammenzubacken, nicht oder doch in bedeutend vermindertem Maße zeigt. Durch Ausschütteln der schwefelsauren Lösungen mit Lösungsmitteln, welche mit Schwefelsäure nicht mischbar sind, z. B.

Petroläther, Benzol, Toluol u. dergl., läßt sich der Kampfer den schwefelsauren Lösungen in kristallinischer Form wieder entziehen.

Bei schwachen Erwärmen der schwefelsauren Lösungen des Kampfers bleibt der größte Teil des Kampfers unverändert. Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf höhere Temperatur findet insbesondere bei den Lösungen mit konzentrierteren Säuren Bildung von Sulfonsäuren statt.

Die Beimengungen des Kampfers (Borneol, Isoborneol, Pinen, Camphen, Terpenketone usw.) sind in Schwefelsäure gar nicht oder nur sehr wenig löslich. Bei längerer Einwirkung der Säure oder beim Erwärmen werden die ersteren beiden Körper in Kohlenwasserstoff und Wasser, die letzteren in Polymerisationsprodukte übergeführt, welche in bekannter Weise (Filterieren, Dekantieren, oder auch durch Ausschütteln mit Petroläther, Benzol usw.) entfernt werden können.

Das geschilderte verschiedene Verhalten des Kampfers einerseits, der Nebenprodukte andererseits führt in einfacher Weise zu der unten näher beschriebenen Trennung der beiden Produkte und damit zur Reinigung von natürlichem und künstlich dargestelltem Kampfer; für den letzteren, z. B. den durch Oxydation von Borneol oder Isoborneol mit Chromsäure oder Permanganat erhaltenen, ist das Verfahren von besonderem Vorteil, weil das bei der Oxydation entstehende Gemisch von Kampfer mit Borneol bzw. Isoborneol dem Verfahren unterworfen werden kann, ohne es durch Destillation usw. von den anhaftenden Mangan- oder Chromverbindungen zu reinigen.

Technisch vorteilhaft für das Verfahren ist die Verwendung einer mäßig konzentrierten, etwa 60- bis 70prozentigen Säure, weil die Säure nach dem Verdünnen mit Wasser usw. leicht wieder auf die nötige Stärke gebracht werden kann.

Beispiel 1.

10 kg eines Gemisches von 20 pCt Camphen mit 80 pCt Kampfer werden mit 80 bis 100 kg einer 65- bis 70prozentigen Schwefelsäure geschüttelt oder gerührt und die schwefelsaure Lösung von dem ungelösten abfiltriert bzw. dekantiert.

Die weitere Verarbeitung der schwefelsauren Lösung kann entweder nach a) oder nach b) erfolgen.

a) Die schwefelsaure Lösung wird zunächst mit geringen Mengen (etwa 5 pCt vom Volumen der Lösung) Petroläther, Benzol oder anderen mit Schwefelsäure nicht mischbaren Lösungsmitteln ausgeschüttelt; hierdurch werden die geringen Mengen der Verunreinigungen, welche noch in der Lösung suspendiert sind, und außerdem ein kleiner Teil (etwa 2 bis 5 pCt) des gelösten Kampfers aufgenommen. Nach der Dekantierung dieser Lösung wird durch wiederholtes Aufschütteln der schwefelsauren Lösung mit größeren Mengen (etwa 15 bis 20 pCt) der erwähnten Lösungsmittel der gesamte in Lösung befindliche Kampfer gewonnen. Wenn nötig, wird mit diesem das Verfahren nochmals wiederholt, dann ist der Kampfer rein und weiß.

b) Der gelöste Kampfer wird durch langsames, allmähliches Zusetzen von Wasser zu der beständig in Bewegung gehaltenen

schwefelsauren Lösung wieder ausgefällt. Hierbei können die ersten Anteile des Niederschlages (etwa 5 pCt) gesondert aufgefangen werden. Sie enthalten die geringen, in der Lösung noch suspendierten Mengen der Verunreinigungen. Wenn etwa 150 kg Wasser zugesetzt sind, ist der gesamte Kampfer ausgefällt. Nach nochmaliger Wiederholung des Verfahrens ist der Kampfer rein.

Da die Schwefelsäure auf den Kampfer nicht einwirkt, findet bei dem Verfahren kein Verlust statt. Die gesamte angewendete Menge wird wiedergewonnen.

Beispiel 2.

10 kg eines Gemisches von 80 pCt Kampfer mit 20 pCt Borneol werden in 20 bis 50 kg etwa 90 bis 95prozentiger Schwefelsäure unter Kühlung gelöst und durch Zusatz von Wasser oder Eis die Lösung unter Kühlung auf einen Gehalt von 60 bis 70 pCt H_2SO_4 verdünnt; das ausgefallte Produkt wird abfiltriert oder dekantiert und die schwefelsaure Lösung nach dem Beispiel 1 weiter behandelt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Reinigung von Kampfer, darin bestehend, daß der Kampfer in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Zersetzung der Verunreinigungen eventuell schwach erwärmt, die Verunreinigungen oder deren Zersetzungsprodukte in bekannter Weise (Dekantieren, Filtrieren, Ausschütteln usw.) entfernt und aus der schwefelsauren Lösung der Kampfer durch Verdünnen mit Wasser oder durch Extrahieren mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen wird.

No. 189840. (R. 23531.) Kl. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der neutralen Kampfersäurealkylester.

Vom 6. November 1906.

Ausgelegt den 27. Mai 1907. — Erteilt den 2. September 1907.

Brühl (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1891, S. 3408 u. ff.) erhielt durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung der Kampfersäure bei Wasserbadtemperatur ein Gemisch von 27 pCt neutralem Diäthylester und 73 pCt saurem Monoäthylester. Eine vollständige Überführung der Kampfersäure in den neutralen Ester gelang ihm auf diesem Wege nicht; er mußte das Estergemisch isolieren und mit der zur völligen Umsetzung des sauren in den neutralen Ester erforderlichen Menge in Alkohol gelöstem

Natrium und Bromäthyl längere Zeit im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur erhitzen, um reinen Neutralester in einer Ausbeute von 59 pCt der Theorie zu gewinnen. Ebenso erhielt Brühl (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1892, S. 1807) mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas ein Gemisch von saurem und neutralem Methylester, in dem gleichfalls der erstere überwog.

Die Verwendung von Schwefelsäure an Stelle des Salzsäuregases führt nach den Untersuchungen von Malaguti (Ann. Chim.

Phys. 64, S. 152, 1837) nur zu einem sauren Kampfersäureäthylester und nach Loir (Ann. Chim. Phys. [3] 38, S. 483, 1853) zu einem sauren Methylester; außerdem ist der nach diesem Verfahren erhältliche saure Methylester den Angaben Brühls zufolge (Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1892, 1807) schwieriger in reinem Zustand zu gewinnen als der mittelst gasförmiger Salzsäure dargestellte. Ferner erhielt Malaguti (a. a. O.) den neutralen Diäthylester der Kampfersäure durch trockene Destillation seines sauren Äthylesters, wobei dieser in Kampfersäureanhydrid und Neutralester zerfiel.

Schließlich erhielt Wegscheider (Monatshefte f. Chemie 20, 1899, S. 692) bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumkamphorat in methylalkoholischer Lösung neben unveränderter Kampfersäure und den beiden sauren Estern etwa 25 pCt an neutralem Methylester.

Es ist also bisher nicht möglich gewesen, die neutralen Kampfersäurealkylester (Kampfersäuredialkylester) in einer einzigen und glatten Reaktion zu gewinnen.

Es wurde nun gefunden, daß diese neutralen Alkylester der Kampfersäure in einfachster Weise und mit fast quantitativen Ausbeuten mit Hilfe der Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester erhalten werden können.

Die Verwendung von Dialkylsulfat zur Veresterung von Karbonsäuren ist zuerst von Dumas und Peligot 1835 an der Benzoesäure studiert worden. In neuerer Zeit hat Ullmann (Liebigs Annalen 327, S. 104 bis 119 aromatische Sulfosäureester aus den trockenen Natriumsalzen mittelst Dimethylsulfat bei 150 bis 160° dargestellt. Schließlich haben Wegscheider (Monatshefte f. Chemie 23, S. 383, 1902) und Werner und Seybold (Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1904, S. 3658) sowie H. v. Liebig (ebenda, S. 4036) und H. Meyer (ebenda S. 4144) gezeigt, daß ziemlich allgemein Karbonsäuren mittelst Dimethylsulfat und weniger gut mittelst Diäthylsulfat verestert werden können, und an einigen Beispielen nachgewiesen, daß diese Reaktion auch dort gelingt, wo die Veresterung mit Alkohol und Säure infolge sterischer Hinderung erschwert ist.

Diese Veresterungsmethode ist aber, mit einer einzigen Ausnahme, bisher auf einbasische Säuren beschränkt geblieben. Es war daher nicht vor auszusehen, daß auch bei einer zweibasischen Säure wie der Kampfersäure die Veresterung mittelst Dialkylsulfaten in glatter Weise gelingen würde, um so weniger, als die Mellithsäure, die einzige bisher dieser Reaktion unterzogene mehrbasische Säure, nach H. Meyer (a. a. O.) hierbei ein Gemisch von wenig Neutralester mit viel sauren Estern liefert.

Über die Anwendung von Arylsulfonsäureestern zur Veresterung von Karbonsäuren äußern sich Ullmann und Wenner (Liebigs Annalen 327, 1903, S. 120) nur ganz allgemein dahin, daß beim Zusammenwirken von Arylsulfonsäuren und Alkohol als erstes Einwirkungsprodukt der Arylsulfonsäureester entstehe, der dann mit einer Karbonsäure, z. B. unter Bildung des entsprechenden Säureäthers und unter gleichzeitiger Regenerierung der Arylsulfonsäure reagiere, machen aber keine Angaben, weder über die Verwendung bestimmter Karbonsäuren, noch über die Arbeitsweise — ob in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung —, noch über die Ausbeuten.

Beispiele:

I. Neutraler Kampfersäuremethylester.

2 Gewichtsteile gewöhnlicher Rechtskampfersäure werden unter Rühren in 3,7 Gewichtsteile Kalilauge (spez. Gew. 1,340) eingetragen, wobei sich die Auflösung unter starker Selbsterwärmung in kurzer Zeit vollzieht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man, am Rührwerk oder in der Schüttelmaschine, 2,75 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur des Gemisches steigt von selbst auf bis etwa 60° und genügt, um die Reaktion fast bis zu Ende zu führen. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden noch 0,33 Gewichtsteile Kalilauge (spez. Gew. 1,340) zugegeben, 0,25 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen gelassen und durch Erwärmen von außen die Temperatur des Gemisches noch einige Zeit auf etwa 60° gehalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der als farbloses Öl obenauf schwimmende neutrale Kampfersäuremethylester von der wäßrigen Schicht abgetrennt, zur Entfernung geringer Mengen sauren Esters mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium oder einem anderen Entwässerungsmittel sorgfältig getrocknet. Durch Destillation, am besten unter vermindertem Druck, wird der neutrale Methylester vollends gereinigt. Er siedet bei 760 mm Druck bei 260 bis 263° (unkorr.), unter 20 mm Druck bei 145 bis 147° (unkorr.).

An Stelle der wäßrigen Kali- oder Natronlauge beliebiger Konzentration kann auch eine Lösung von metallischem Natrium oder Kalium in Methylalkohol oder Äthylalkohol verwendet werden; das kampfersaure Natrium löst sich in Methylalkohol leicht, in Äthylalkohol nur wenig auf, das gebildete methylschwefelsaure Natrium oder Kalium scheidet

sich schon im Laufe der Reaktion kristallinisch aus. Man kommt hierbei mit den berechneten Mengen an Alkali und Dimethylsulfat aus, während beim Arbeiten in wäßriger Lösung, wie in Beispiel 1 angegeben, ein Überschuß an beiden zur vollständigen Umsetzung erforderlich ist.

II. Neutraler Kampfersäureäthylester.

In eine Lösung von 1 Teil Natrium in 20 Teilen absoluten Alkohols werden 4 Teile gepulverte gewöhnliche Rechtskampfersäure eingerührt, wobei sich das kampfersaure Natrium als fein kristallinische Masse ausscheidet. Nach Zugabe von 7 Gewichtsteilen Diäthylsulfat wird das Gemisch unter gutem Rühren oder Schütteln auf etwa 70° erwärmt; nach kurzer Zeit ist die alkalische Reaktion verschwunden und klare Lösung eingetreten. Der Alkohol wird alsdann abdestilliert, der Ester durch Wasser gefällt, von diesem abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und sorgfältig getrocknet. Er destilliert unter 20 mm Druck bei 164 bis 168° (unkorr.).

III. Neutraler Kampfersäureäthylester.

Die Lösung von 2 Gewichtsteilen gewöhnlicher Rechtskampfersäure in 3,7 Gewichtsteilen Kalilauge (spez. Gew. 1,340) wird nach Zusatz von 4 Gewichtsteilen Benzolsulfosäure-

äthylester unter gutem Rühren einige Stunden auf etwa 90° erwärmt. Da der Siedepunkt des Benzolsulfosäureesters nur wenig tiefer liegt als der des neutralen Kampfersäureäthylesters, eine Trennung der beiden durch Destillation also Schwierigkeiten bietet, so wird das Reaktionsgemisch zum Schluß einige Zeit aufgekocht, um etwa unangegriffenen Sulfosäureester zu zerstören. Die Isolierung und Reinigung des so gewonnenen Kampfersäureäthylesters geschieht in der bereits beschriebenen Weise.

Wie die Kalium- und Natriumsalze können auch beliebige andere Salze der Kampfersäure mittelst Dialkylsulfaten oder Arylsulfonsäureester in die neutralen Ester übergeführt werden.

Die so gewonnenen neutralen Kampfersäurealkylester sind völlig farblose Öle, ohne den von Brühl erwähnten Stich ins Gelbliche; der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack kühlend bitter. Von der Haut werden diese Ester rasch und vollständig resorbiert und lösen Arzneikörper, wie Japan- und Borneokampfer, Menthol, Thymol u. a. m., in reichlichen Mengen auf. Sie sollen therapeutischen Zwecken dienen.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der neutralen Kampfersäurealkylester, darin bestehend, daß man auf die Salze der gewöhnlichen Rechtskampfersäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester einwirken läßt.

No. 193960. (R. 23277.) KL. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung des neutralen Kampfersäuresantalolesters.

Vom 9. September 1906.

Ausgelegt den 30. September 1907. — Erteilt den 16. Dezember 1907.

Es ist bekannt, daß Kampfersäure auf den Urin, und zwar schon von der Niere an baktericid wirkt; sie tötet nicht nur die Bakterien im Harn, sondern verhindert auch die Entwicklung der durch unsaubere Katheter neu in die Blase gebrachten Keime und eine Zersetzung des Urins. Sie beseitigt das Urethralfieber und die Katarrhe der Blase, speziell bei alten Leuten mit zitternden Händen, die das Hauptkontingent der Prostatiker stellen und sich nicht mehr selbst katheterisieren können.

Die Medikation der Kampfersäure in Fällen von Prostataerkrankungen verbindet man vielfach mit der Darreichung von Santelöl oder

von reinem Santalol, um die sekretionsbeschränkende und schmerzstillende Wirkung dieses Balsams als unterstützenden Heilfaktor auszunutzen. Wie alle Balsame übt aber auch das Santelöl und das Santalol unliebsame Reizwirkungen auf den Magen und insbesondere auf die Nieren aus.

Nach dem Verfahren der Patentschrift 173 240 gelingt es, durch Veresterung des Santalols mit einbasischen aromatischen Säuren oder mit Kohlensäure diese dem Santelöl anhaftenden Übelstände zu beseitigen, während Patent 182 627 den gleichen Erfolg durch Überführung des Santalols in die Ester der höheren Fettsäuren $C_n H_{2n} O_2$ und $C_n H_{2n} - 2 O_2$

erreicht. Mit Ausnahme der Kohlensäure sind also bisher nur von einbasischen Säuren neutrale Santalolester bekannt geworden, deren Herstellung nach den Angaben der erwähnten Patentschriften durch Erhitzen der betreffenden Säurealkyl- oder -alphyloester mit Santalol geschehen kann. Es wurde nun gefunden, daß man durch Erhitzen der neutralen Kampfersäurealkylester mit Santelöl oder Santalol den neutralen Kampfersäuresantalolester erhält.

Die wenigen bisher hergestellten neutralen Ester von Terpenalkoholen mit zweibasischen Säuren, wie die neutralen Bernsteinsäure- und Phthalsäureester des Menthol und Borneols und das neutrale Borneolkamphorat (vergl. Arth, Ann. de chimie et de physique [6] 7, 483 ff. und Haller, Bullet. de la soc. chim. 22 [2], 255) sind durch Erhitzen der Terpenalkohole mit den Anhydriden der Säuren und in keineswegs glatter Reaktion erhalten worden. Es war nicht vorauszusehen, daß die Reaktion zwischen Santalol und den neutralen Alkylestern der Kampfersäure in dem gleichen Sinne wie bei den Alkylestern einbasischer Säuren verlaufen, d. h. unter Verdrängung der beiden Alkylreste durch Santalol zu dem neutralen Santalolester führen würde, da bekannt ist, daß für die Austauschbarkeit aliphatischer Alkoholreste gegeneinander bei den einbasischen Säuren der Fettreihe, also schon für die einfachsten Verhältnisse keine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit besteht (vergl. L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique 1902, 445 sowie Zentralblatt 1902, II, 928), und da diese Reaktion, wie bereits erwähnt, auf die Ester zweibasischer Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure überhaupt noch nicht übertragen worden ist; die Kohlensäure aber nimmt unter den zweibasischen Säuren eine Ausnahmestellung ein derart, daß von ihrem Verhalten nicht ohne weiteres auf dasjenige komplizierterer zweibasischer Säuren der aromatischen Reihe geschlossen werden kann.

Der neutrale Kampfersäuresantalolester ist, wie die nach den oben angeführten Patentschriften gewonnenen Santalolester, frei von den nachteiligen Wirkungen des Santelöls und Santalols und vereinigt speziell bei Prostataerkrankungen die günstigsten Wirkungen der

Kampfersäure und des Santalols. Infolge seiner schweren Verseifbarkeit ist seine Wirkung eine besonders milde, gleichmäßige und anhaltende, da der Organismus den Ester nur langsam in jeweils kleinen aber ausreichenden Mengen spaltet. Die neue Verbindung soll therapeutische Verwendung finden.

Beispiel:

1 Teil neutraler Kampfersäuremethylester wird mit 2 bis 4 Teilen reinem Santalol oder der entsprechenden Menge Santelöl gut gemischt und während mehrerer Stunden im Ölbad auf 150 bis 200° erhitzt, bis die Abspaltung des Methylalkohols beendet ist. Dann wird durch das Reaktionsgemisch Dampf geleitet, wobei das überschüssige Santalol bzw. die nicht esterifizierten Bestandteile des Santelöls in das Destillat übergehen, während der neutrale Kampfersäuresantalolester in quantitativer Ausbeute zurückbleibt. Er wird vom Wasser abgetrennt und mit einem wasserentziehenden Mittel wie Kochsalz, Chlorcalcium u. dergl. getrocknet.

An Stelle des Kampfersäuremethylesters können mit gleichem Erfolg auch die Ester der höheren Alkohole verwendet werden, ebenso kann das Erhitzen der Komponenten in einem indifferenten Gasstrom oder unter vermindertem Druck erfolgen.

Der neutrale Kampfersäuresantalolester bildet ein klares gelbliches Öl vom spezifischen Gewicht 0,9945 bei 24°; er wird durch alkoholische Kalilauge nur langsam verseift. In Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther und Ligroin ist er leicht löslich. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack leicht bitterlich.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung des neutralen Kampfersäuresantalolesters, darin bestehend, daß die neutralen Kampfersäurealkylester mit Santalol erhitzt werden.

Die Verbindung kommt unter der Bezeichnung Kamphosal in den Handel.

No. 196152. (R. 23980.) KL. 12 o. J. D. RIEDEL, AKT.-GES. IN BERLIN.

Verfahren zur Darstellung der neutralen Kampfersäurealkylester.*Zusatz zum Patente 189840 vom 6. November 1906.*

Vom 6. Februar 1907.

Ausgelegt den 11. November 1907. — Erteilt den 24. Februar 1908.

Gemäß Patent 189840 gewinnt man die neutralen Kampfersäurealkylester durch Einwirkung von Dialkylsulfaten oder Arylsulfonsäureestern auf Salze der Rechtskampfersäure. Es wurde weiter gefunden, daß an Stelle der Rechtskampfersäure auch die Salze der inaktiven Kampfersäure verwendet werden können.

Beispiel.

In die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung von 1 kg inaktiver Kampfersäure in 1,850 kg Kalilauge vom spez. Gew. 1,340 läßt man 1,375 kg Dimethylsulfat einfließen, während durch Rühren oder Schütteln für eine innige Mischung der Flüssigkeiten gesorgt wird. Die Reaktion vollzieht sich unter Selbsterwärmung auf etwa 60°. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden von neuem 165 g Kalilauge vom spez. Gew. 1,340 und 125 g Dimethylsulfat zugegeben und die Temperatur des Gemisches bis zur Beendigung der Reaktion auf etwa 60° gehalten. Nach dem Erkalten wird der entstandene neutrale Ester abgehoben, mit

Sodalösung gewaschen, alsdann entwässert und durch Destillation unter vermindertem Druck vollends gereinigt.

Der optisch inaktive neutrale Kampfersäuremethylester stellt ein wasserklares Öl dar, daß im spezifischen Gewicht (1,075 bei 22°) und im Siedepunkte (145 bis 147°) unter 20 mm Druck) dem aus Rechtskampfersäure gewonnenen Ester gleicht, dagegen einen schwächeren, weniger an Kampfer erinnernden Geruch besitzt.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 189840 geschützten Verfahrens zur Darstellung der neutralen Kampfersäurealkylester, darin bestehend, daß man nicht auf die Salze der Rechtskampfersäure, sondern auf diejenigen der inaktiven Kampfersäure in wäßriger oder alkoholischer Lösung Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester einwirken läßt.

No. 172877. KL. 12 o. ERNST ROBERT LOUIS BLUMER IN ZWICKAU I. S.

Verfahren zur Herstellung eines dem Schellack ähnlichen harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung.

Vom 13. April 1902.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die künstliche Darstellung von Harzkörpern, deren Konstitution, chemische Wirkung und Synthese trotz der beträchtlichen Fortschritte der modernen Chemie bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Es wurde nun gefunden, daß durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd unter Anwendung von organischen Oxysäuren als Kondensationsmittel ein harzartiges Produkt gebildet wird, welches die Eigenschaften der Harze aufweist und namentlich für die Herstellung von Lacken und Polituren einen billigen Ersatz für Schellack und andere zu diesem Zweck bisher verwendete teure Harze zu bilden vermag.

Wohl war es bereits bekannt, Phenole und Phenoläther (Guajakol) oder Holzteer-

kreosot mit Formaldehyd unter Anwendung von Kondensationsmitteln zur Herstellung von Tuberkulose- oder Wundheilmitteln zu kondensieren. Die nach den bisherigen Arbeitsweisen erzielten Produkte scheinen nicht einen einheitlichen Körper ergeben zu haben, welcher für die Verwendung als Lackier- bzw. Poliermittel geeignet gewesen wäre.

Auch die nach den Ber. d. D. chem. Ges. 25 (1892), 3213 und 3484 durch Kondensation von Phenolen und Formaldehyd unter Anwendung von wenig konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel erhaltenen harzartigen Körper können nicht als identisch mit dem nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Harzkörper angesehen werden, da die ersteren nach den Angaben in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich oder doch nur schwer

löslich sind, sich also zur Lack- und Politurbereitung nicht eignen und auch niemals zur Bereitung von Lacken und Polituren vorgeschlagen wurden.

Nach vorliegendem Verfahren dagegen wird ein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten, welches in seinen Eigenschaften dem Schellack und ähnlichen Harzen nahe kommt, und welches sich, wie diese, namentlich zur Herstellung von Lacken bzw. Polituren eignet, da es in den für die Lack- und Politurbereitung allgemein gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und dergl., leicht löslich ist. Dabei geben die so erzeugten Lösungen glasige Polituren, welche die natürliche Farbe der zu polierenden Hölzer erhalten, und welche nicht allein mit Seife, sondern auch mit Soda abwaschbar sind.

Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man organische Oxy Säuren, z. B. Weinsäure, als Kondensationsmittel, und zwar in Form von gesättigten Lösungen in Formaldehyd, und steigert dann die Temperatur des durch Mischung mit dem Phenol (Karbolsäure) erzeugten Reaktionsgemisches bis zum Siedepunkte, wobei sich ein festes Harzprodukt bildet, welches dem Schellack ähnliche Eigenschaften besitzt.

Im folgenden ist ein Beispiel für die bei der praktischen Ausführung in Betracht kommenden Mengenverhältnisse der Agentien angeführt, und zwar ist dabei Weinsäure als Kondensationsmittel angewendet.

Beispiel.

In einem geräumigen, verbleiten, mit Haube und Abzugsrohr versehenen Doppelkessel werden 155 kg technische Weinsäure mit 150 kg 40 prozentiger Formaldehydlösung versetzt. Durch gelindes Erwärmen wird die Säure vollständig gelöst und dann 195 kg 100 prozentiger technischer Karbolsäure hinzugegeben. Hierauf wird so lange gelinde erhitzt, bis die Reaktion eintritt, welche letztere den ganzen Kesselinhalt etwa 10 Minuten lang in lebhaftem Sieden erhält.

Nach beendeter Reaktion schwimmt das Harz als ölige Masse auf der Oberfläche, von wo es abgenommen, in heißes Wasser gebracht und durch Kochen unter Zugabe von wenig Ammoniak von dem in geringer Menge anhaftenden Phenol und Formaldehyd befreit wird. In kaltes Wasser gegossen, erstarrt es sofort zu weißen, dem Schellack gleichenden Stangen.

Die Analyse von zwei verschiedenen Proben des vorliegenden Produktes hat folgendes ergeben:

	Probe I:	Probe II:
Gesamt	{ C 76,40 pCt	76,48 pCt
	{ H 6,25 -	6,58 -
	{ O 17,37 -	16,94 -
	H ₂ O . . . 0,48 pCt.	

Durch Bromieren des nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Harzkörpers in der Kälte in Essigsäurelösung bei Gegenwart eines Überschusses an Brom erhält man in fast quantitativer Ausbeute ein sowohl in Eisessig als in Alkohol unlösliches bzw. nur schwer lösliches Bromderivat, welches einen Bromgehalt von 27,77 pCt Brom aufweist.

Von den bekannten Kondensationsprodukten von Phenol mit Formaldehyd unterscheidet sich der nach vorliegendem Verfahren erhaltene Harzkörper durch seine leichte Löslichkeit in den für die Lack- und Politurfabrikation allgemein gebräuchlichen Lösungsmitteln und durch die Bildung von Lacken und Polituren, welche ganz besonders glasige Überzüge auf den mit ihnen behandelten Hölzern ergeben und den letzteren ihre natürliche Farbe erhalten, worin der Politur mit natürlichem Schellack gegenüber ein wesentlicher Vorteil zu erblicken ist, da die letztere infolge des Gehaltes des Schellacks an weniger wertvollen Harzen oder Ölen eine sogenannte verschmierte Politur ergibt, die zwar auch spiegelblank wird, aber den polierten Hölzern eine allgemeine Deckfarbe verleiht und zu Ausschlägen Veranlassung gibt. Außerdem sind die Hölzer, welche mit den aus nach vorliegendem Verfahren gewonnenen Harzkörpern hergestellten Polituren lackiert bzw. poliert sind, nicht allein mit Seife, sondern auch mit Soda abwaschbar, ohne beim Trocknen eine Spur von dieser Behandlung zu hinterlassen.

Dies beweist, daß der nach vorliegendem Verfahren erzeugte Harzkörper in alkalischen Flüssigkeiten nicht löslich ist. Dagegen ist er in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Äther sowohl in der Kälte wie in der Wärme sehr leicht löslich, in Benzol in der Kälte unlöslich, in der Hitze nur gering löslich, in Benzin und Terpentinöl nicht löslich, dagegen in Rizinusöl in der Wärme.

Dem natürlichen Schellack gegenüber bietet dieser harzartige künstliche Ersatzstoff, abgesehen von seiner Billigkeit, noch den erheblichen Vorteil dar, daß er sich in den für die Lack- und Politurfabrikation gebräuchlichen Lösungsmitteln ohne Hinterlassung eines Rückstandes löst, so daß nicht allein kein Substanzverlust entsteht, wie dies beim Schellack bekanntlich der Fall ist, sondern die erzeugten Lacke und Polituren auch vollkommen rein sind.

Mit dem gleichen Erfolge wie mit der Weinsäure wurden auch Versuche mit Milchsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure und den übrigen organischen Oxysäuren als Kondensationsmittel gemacht, jedoch eignen sich diese Oxysäuren ihres hohen Preises wegen nicht zur praktischen Verwendung für den vorliegenden Zweck.

Patent-Ansprüche:

Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung unter Anwendung von

Säuren als Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zweck der Herstellung eines dem Schellack ähnlichen Harzes Formaldehyd auf Phenol in molekularen Verhältnissen (d. h. 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Formaldehyd) bei Temperaturen, die bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöht werden, einwirken läßt, unter Anwendung von in der wäßrigen Formaldehydlösung gelösten organischen Oxysäuren als Kondensationsmittel.

Fr. P. 329982.

No. 189262. Kl. 12 q. **FABRIQUES DE PRODUITS DE CHIMIE ORGANIQUE DE LAIRE** IN PARIS.

Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen.

Vom 19. Juli 1905.

Es wurde gefunden, daß man durch Kondensation von Phenolalkoholen zu neuen hochmolekularen Verbindungen gelangt, welche technisch wertvolle Eigenschaften besitzen, auf Grund derer sie als Ersatz für natürliche Harze und Lacke, wie Kopal usw., verwendet werden können.

Die Kondensation erfolgt durch Erhitzen auf eine 100° übersteigende Temperatur, bei größeren Mengen am besten unter Rühren und im luftverdünnten Raume, unter Entfernung des sich bei der Reaktion abspaltenden Wassers. Als Ausgangsmaterial dienen die Phenolalkohole, welche entweder für sich oder in verschiedenen Mischungsverhältnissen miteinander der Kondensation unterworfen werden.

Die erhaltenen Produkte bilden harte, durchsichtige Massen von schwach hellgelber bis dunkelrotbrauner Farbe, welche in bezug auf ihre physikalischen und technischen Eigenschaften den natürlichen Harzen und Lacken sehr ähnlich sind. Je nachdem man die Mischungsverhältnisse zwischen den der Kondensation unterworfenen Phenolalkoholen ändert, kann man Produkte erzielen, welche die Eigenschaften bald des einen, bald des anderen natürlichen Harzes besitzen.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Phenolalkohole werden nach irgendeinem der bekannten Verfahren hergestellt, am vorteilhaftesten durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Formaldehyd und Phenolen oder deren Homologen und Derivaten in Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur (vergl. z. B. Ber. 27 [1894], S. 2410), oder auch

unter Verwendung anderer basischer bzw. neutral reagierender Kondensationsmittel (vergl. Patentschrift 85588, Kl. 12). Die Mischungen verschiedener Phenolalkohole erhält man entweder durch Mischen der einzelnen Phenolalkohole oder auch unmittelbar durch Einwirkung von Formaldehyd auf Mischungen verschiedener Phenole in alkalischer Lösung.

Die bei diesen Verfahren häufig gleichzeitig entstehenden zwei- und mehrfach molekularen Phenolalkohole sind ebenso wie die monomolekularen Phenolalkohole zur Darstellung der technisch wertvollen hochmolekularen Kondensationsprodukte zu verwenden.

Es ist zwar bekannt, daß die durch Kondensation von Formaldehyd und Phenolen in der Wärme bei Gegenwart von Mineralsäuren als Kondensationsmittel entstehenden Körper zuweilen ein harziges Aussehen annehmen (vergl. z. B. Ber. d. D. Chem. Ges., Bd. 5 [1872], S. 1095, Annalen Bd. 263 [1891], S. 284).

Die Produkte, die bisher unter Benutzung der oben angegebenen Arbeitsverfahren, wie derjenigen der Patente 140552, Kl. 39 b, 157553, Kl. 12 q, sowie der französischen Patentschrift 329982 erhalten wurden, besitzen physikalische und technische Eigenschaften, die sich wesentlich von denjenigen unterscheiden, welche die gemäß dem neuen Verfahren gewonnenen Produkte aufweisen.

Daß die bekannten Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd, auch wenn sie bei der Gewinnung schon einer gewissen Polymerisation unterlagen, nicht als Harz- oder Lackersatz zur unmittelbaren technischen

Verwendung geeignet sind, ergibt sich auch aus den Angaben der Patentschriften 140552 und 157553.

Das Verfahren der Patentschrift 157553 bezweckt in erster Linie durch Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd Produkte herzustellen, die infolge der leichten Abspaltbarkeit von Formaldehyd als Desinfektionsmittel dienen sollen. Es ist in dieser Veröffentlichung ausdrücklich angegeben, daß man bei der Darstellung des Kondensationsproduktes längeres Erwärmen vermeiden muß, da sonst harzartige Massen entstehen, die nicht nur in Alkohol, sondern auch in anderen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich sind. Nach dem Verfahren der Patentschrift 140552 dagegen werden die an sich spröden, harzartigen Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenolen zu plastischen Massen verarbeitet. Es wird dies dadurch erreicht, daß man die Harze in Alkohol, gegebenenfalls unter Zusatz von Glycerin, Kampfer, Kautschuk usw., löst und die Lösungen wieder zur Trockne verdampft. Dadurch werden aber in keinem Falle die für die Verwendung als Lacke erforderlichen Eigenschaften erzielt. Dies kann nur dadurch erreicht werden, daß man die aus Phenolen und Formaldehyd entstehenden Verbindungen nach dem vorliegenden Verfahren einer weiteren Kondensation unterwirft. Die Produkte verlieren dadurch ihre Löslichkeit in Alkohol, bleiben aber löslich in Terpentinöl, Kampferöl und anderen für Lacke gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Von dem aus der französischen Patentschrift 329982 bekannten Verfahren unterscheidet sich das vorliegende wesentlich. Nach dem bekannten Verfahren werden die als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Produkte durch Kondensation von Phenol oder α -Naphthol mit Formaldehyd bei Gegenwart organischer Oxysäuren, z. B. Weinsäure, oder Mineralsäuren erhalten. Ohne Zusatz dieser Säuren gelingt die Kondensation nicht und die Kondensationsmittel müssen stets in konzentrierter Lösung und in größeren Mengen zur Anwendung gelangen. Abgesehen davon, daß es hierbei nicht ausgeschlossen ist, daß die Kondensationsmittel in das Molekül der neuen Verbindungen eintreten, sind die bekannten Kondensationsprodukte in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Terpentinöl usw., löslich und besitzen auch einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Produkte des vorliegenden Verfahrens.

Dieses geht von reinen Phenolalkoholen, chemisch wohlcharakterisierten Körpern, aus, die zudem durch wiederholtes Auswaschen völlig neutral reagieren, und der Kondensationsprozeß wird lediglich durch Erhitzen der Phenolalkohole für sich am besten im

Vakuum bewirkt. Es findet hierbei Wasserabspaltung statt und die entstehenden Kondensationsprodukte bleiben in reiner Form zurück. Sie sind, wie oben erwähnt wurde, in Alkohol unlöslich und nur in gewissen Harzlösungsmitteln, wie Terpeneol oder Kampferöl, löslich.

Beispiel:

In eine Destillierblase von etwa 300 l Inhalt gibt man 100 kg eines Phenolalkohols oder eine Mischung verschiedener Phenolalkohole in flüssigem oder festem Zustande. Im letzteren Falle wird die Masse vorsichtig bei nicht zu hoher Temperatur gegebenenfalls unter Rühren geschmolzen.

Sobald die ganze Masse flüssig geworden ist, schließt man die Blase und evakuiert sie, indem gleichzeitig die Erhitzung so lange weiter gesteigert wird, als noch Wasser abgespalten wird; in einzelnen Fällen, besonders bei höher molekularen Phenolalkoholen (Kresylalkohol usw.), erkennt man das Ende der Reaktion auch daran, daß die Masse trotz der Wärme eine konsistentere Form annimmt. Beim Erkalten wird die Reaktionsmasse alsbald vollkommen fest und hart. Die erhaltenen Produkte bilden gleichmäßige durchsichtige Massen vom Aussehen der natürlichen Harze.

Sie lösen sich in Terpeneol, Kampferöl usw. Aus der Lösung in Natronlauge werden sie durch Säuren wieder gefällt. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 110° und 210°, die spezifischen Gewichte sind höher als 1,0.

Das Harz aus o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) bildet eine glashelle, schwach gelbliche Masse, die sich mit dem Nagel kaum ritzen läßt und unlöslich in Alkohol ist, Schmelzpunkt etwa bei 110°.

Das Harz aus p-Oxybenzylalkohol bildet eine glashelle, fast farblose Masse von 1,06 spez. Gew., die bei etwa 115° schmilzt, in Alkohol unlöslich und mit dem Nagel kaum zu ritzen ist.

Das Harz aus p-Kresylalkohol bildet eine sehr harte, durchsichtige, zuweilen etwas blasige Masse, die fast unlöslich in Alkohol, aber löslich in Terpeneol, schwerem Kampferöl usw. ist und in ihren sonstigen Eigenschaften dem Kopalharz sehr ähnelt. Beim Erhitzen wird das Produkt um etwa 200° weich, ohne selbst bei 300° vollständig zu schmelzen.

Die beschriebenen Produkte sollen nur als Beispiele dienen. Die höheren Homologen oder Substitutionsprodukte der genannten Phenolalkohole geben ebenfalls technisch verwertbare Harze, die in ihren Eigenschaften mehr oder weniger von denselben abweichen. Eine weitere Abänderung in bezug auf die physikalischen

und technischen Eigenschaften der Produkte erreicht man durch Verwendung von Mischungen zweier oder mehrerer Phenolalkohole. Man kann hierdurch die Eigenschaften der erhaltenen Kondensationsprodukte beliebig abändern, so daß diese als Ersatz bald des einen, bald des anderen natürlichen Harzes (Kopal, Dammarharz, afrikanisches Harz usw.) dienen können.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von als Ersatz für natürliche Harze und Lacke dienenden Kondensationsprodukten aus Phenolalkoholen dadurch gekennzeichnet, daß man diese auf Temperaturen über 100°, am besten im Vakuum, erhitzt.

No. 193136. (S. 23770.) Kl. 12q. DR. LEOPOLD SARASON IN HIRSCHGARTEN
B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.

Vom 5. Dezember 1906.

Ausgelegt den 24. Januar 1907. — Erteilt den 11. November 1907.

Es ist ganz allgemein bekannt, aus Phenolen und Formaldehyd Reaktionsprodukte in Gegenwart von Kondensationsmitteln herzustellen. Gewöhnlich bedient man sich der Salzsäure als Kondensationsmittel, indessen hat man auch andere Säuren hierzu verwendet, so nach dem Verfahren der französischen Patentschrift 329982 organische Oxysäuren, z. B. Weinsäure, und flüchtige Fettsäuren, z. B. Ameisensäure.

Durch dieses Verfahren wurde erstrebt und erzielt, ein in flüchtigen Lösungsmitteln leicht lösliches Harz darzustellen, nachdem es zuvor bekannt war, daß die in gewöhnlicher Art aus Formaldehyd und Phenol in Gegenwart von Mineralsäuren dargestellten Reaktionsprodukte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Indessen machen sich auch hier wie überhaupt bei der Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und analogen Körpern mit Formaldehyd gewisse Übelstände geltend. Die Ausbeuten sind mangelhaft und ungleich, ein nicht unerheblicher Teil der Phenole entzieht sich der zumeist sehr heftig verlaufenden Reaktion, wodurch ein schwer zu beseitigender Phenolgeruch den Kondensationsprodukten anhaften bleibt. Dieser Umstand sowie die damit zusammenhängende Tatsache, daß die Kondensationsprodukte, falls nicht ein Überschuß von Formaldehyd und Säure zur Verwendung kommt, eine zunächst ölige bzw. klebrige Beschaffenheit zeigen, bedingen eine natürlich auch umständliche und daher unvorteilhafte Reinigung. Die Kondensationsprodukte müssen in Lösungsmitteln (z. B. Ätzalkalien, Alkohol usw.) aufgelöst und dann mit Säuren, Wasser u. dergl. wieder ausgefällt werden oder bedürfen anderer umständlicher und verlustbringender Reinigungsmethoden (Nachbehandlung mit Sodalösung, Ammoniak usw.), um beispielsweise für Zwecke der Lackfabrikation oder für pharmazeutische

Zwecke Verwendung finden zu können. Ein weiterer Übelstand der nach den bisher bekannten Verfahren dargestellten Produkte besteht darin, daß sie aus ihren Lösungen, wenn diese mit Wasser verdünnt werden, in Flocken sich ausscheiden, anstatt wie die natürlichen Harze milchartige Emulsionen zu bilden.

Es wurde nun gefunden, daß man die erwähnten Übelstände dadurch vermeiden kann, daß man in dem Phenol zunächst Harzsäuren oder Harze auflöst und alsdann auf dieses Gemisch Formaldehyd in Gegenwart einer Säure in bekannter Weise einwirken läßt. Der gewerbliche Fortschritt des neuen Verfahrens besteht vorzüglich darin, daß die Reaktion eine ruhige und beinahe vollständige ist und nur ganz geringe Mengen des Phenols sich der Reaktion entziehen, so daß das Reaktionsprodukt ohne umständliche Reinigung technische Verwendung finden kann. Auch bilden die Lösungen des Reaktionsproduktes in Verdünnung mit Wasser haltbare Emulsionen, eine für viele technische Zwecke, z. B. Desinfektion, wichtige Eigenschaft.

Beispiel:

In 1 kg Rohkresol löst man 1 kg Kolophonium auf. Zu dieser Mischung fügt man 1 kg Formaldehydlösung des Handels (40 prozentig) hinzu. Etwaige Ausscheidungen des Kolophoniums verschwinden beim Erwärmen. Der auf dem Wasserbade heiß gehaltenen Lösung fügt man unter anhaltendem Rühren ganz allmählich 300 g roher Salzsäure (20° Bé.) hinzu. Bald nach Zugabe des ersten Teiles Salzsäure erfolgt unter Schäumen die Kondensation. Man hält die Masse unter Rühren so lange warm, bis sie zähflüssig ist und eine in Wasser gegossene Probe fest und spröde wird. Nach dem Erkalten pulvert und wäscht man das Harz bis zum Verschwinden der Salzsäure-

reaktion. Es ist in Ätzalkali, Alkohol, Aceton, Äther, heißem Benzol, leichtem Kampferöl löslich, in Soda, Terpentinöl, fetten Ölen und Benzin unlöslich.

Anstatt des im vorstehenden Ausführungsbeispiele genannten Kolophoniums können auch andere Harze, beispielsweise Benzoe, Jalappenharz, Schellack u. a., Verwendung finden, ebenso wie man das erwähnte Rohkresol durch andere Phenole, z. B. Karbolsäure, Eugenol, Guajakol u. a., die Salzsäure durch andere Säuren, welche die Reaktion vermitteln, ersetzen kann.

Für das Ergebnis des Verfahrens ist es ferner ohne Bedeutung, ob das Harz erst in

Phenol aufgelöst und dann Formaldehyd und das Kondensationsmittel zur Einwirkung gebracht wird, oder ob die Auflösung des Harzes in der Formaldehyd-Phenolmischung erfolgt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß vor Einleitung der nach bekannter Arbeitsweise erfolgenden Kondensation Harze bezw. Harzsäuren in dem Gemisch oder in einzelnen Bestandteilen desselben aufgelöst werden.

No. 196324. (T. 10642.) Kl. 12 o. HARRY KNEEBONE TOMPKINS
IN GLASGOW, SCHOTTL.

Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid.

Vom 9. September 1905.

Ausgelegt den 20. September 1906. — Erteilt den 24. Februar 1908.

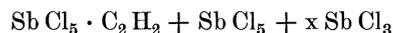
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid (symmetrischem Tetrachloräthan $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$) und von Acetylendichlorid (symmetrischem Dichloräthylen $\text{CHCl}:\text{CHCl}$) oder einem Gemische dieser beiden Körper.

Die Acetylenchloride erhielt Berthelot (Comptes rendus, Bd. 69, S. 542) zum ersten Male dadurch, daß er Acetylen in Antimonpentachlorid einleitete und die Masse destillierte. Genannter Forscher fand, daß das Acetylen die Neigung besitzt, während seiner Absorption bezw. Aufnahme zu explodieren und daß, wenn die Temperatur der behandelnden Masse zu sehr steigt, die überschüssige Menge von Antimonpentachlorid mit äußerster Lebhaftigkeit auf die bereits gebildete Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ reagiert. Berthelot erhielt sehr große Mengen Chlorwasserstoffgas sowie einen kohleartigen Rückstand.

Es wurde nun gefunden, daß, falls das verwendete Antimonpentachlorid (SbCl_5) erhebliche Mengen von Antimontrichlorid (SbCl_3) enthält, die Absorption bezw. Aufnahme des Acetylens vollständig sanft vor sich geht, wodurch also die Explosionsgefahr beseitigt wird.

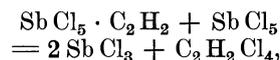
Es wurde ferner gefunden, daß eine annähernd theoretische Ausbeute von Acetylentetrachlorid erzielt werden kann, wenn man unter Benutzung des Gemisches aus Antimontri- und Antimonpentachlorid die Menge des zur Einwirkung gelangenden Acetylens derart

passend bestimmt, daß die Flüssigkeit am Ende der Absorption bezw. Aufnahme des Acetylens die Zusammensetzung



besitzt.

Destilliert man die Flüssigkeit in kleineren Mengen auf einmal ab, so reagieren die beiden Stoffe wie folgt aufeinander:



wobei dieses fast die einzige Reaktion ist.

Es wurde ebenfalls gefunden, daß man diese Reaktion während der Absorption von Acetylen dadurch herbeiführen kann, daß man das Gemisch aus Antimontri- und Antimonpentachlorid auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt; ferner ergab sich, daß auf diese Weise eine gute Ausbeute von Acetylentetrachlorid erzielt wird, und daß das Acetylen nicht explodiert, wenn eine genügend Menge Antimontrichlorid vorhanden ist. Diese günstige Wirkung ist dem Umstande zuzuschreiben, daß das Antimontrichlorid das gefahrbringende freie Chlor bindet.

Ferner ist auch vorgeschlagen worden, bei der Zersetzung der Verbindung von Acetylen mit Antimonpentachlorid das als Rückstand bei dieser Reaktion verbleibende Antimontrichlorid als Verdünnungsmittel anzuwenden (vergl.

Liebigs Annalen, Supplementband VII [1870], S. 253 unten und 254 oben). In dieser Literaturstelle wird jedoch das Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid nicht erwähnt, sondern es wird gemäß der Literaturstelle bei der Darstellung von Acetylendichlorid Acetylen in Antimonpentachlorid eingeleitet und, erst nachdem die Absorption vollständig ist, dem Produkt eine gewisse Menge Antimontrichloridrückstand zugesetzt, zu dem Zwecke, die später noch vorzunehmende Destillation zu erleichtern und eine nicht erwünschte Zersetzung des Acetylendichlorids zu vermeiden. Ganz anders verhält es sich dagegen bei den Verfahren gemäß vorliegender Erfindung, indem Antimontrichlorid dem Antimonpentachlorid zugesetzt wird, bevor Acetylen eingeleitet worden ist, wodurch bezweckt wird, die Mengen des ungebundenen Chlors zu verringern und folglich Explosionen unmöglich zu machen.

Schließlich ist bereits in Vorschlag gebracht worden, Acetylen in erwärmtes Antimonpentachlorid zwecks direkter Erzeugung von Acetylentetrachlorid einzuleiten (vergl. Liebigs Annalen, Supplementband VII [1870], S. 255 oben). Es ist aber in dieser Literaturstelle keine Rede vom Einleiten des Acetylens in ein erhitztes Gemisch aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid, um die sonst vorhandene Explosionsgefahr zu beseitigen.

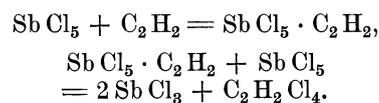
Um das neue Verfahren zu verwirklichen, nimmt man ein Gemisch aus wasserfreiem Antimontrichlorid und aus Antimonpentachlorid, wobei dieses Gemisch ungefähr $\frac{3}{4}$ Antimonpentachlorid enthält. Nun wird in das Gefäß, in welchem das Gemisch aus Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid untergebracht ist, trockenes Acetylen eingeleitet, bis genau die richtige, also die molekulare Menge Acetylen vorhanden ist, die nötig ist, damit Acetylentetrachlorid sich bildet.

Während der Absorption bzw. Aufnahme des Acetylens muß die Flüssigkeit auf 40 bis 50° C erhitzt werden, um zu verhindern, daß entweder Antimontrichlorid oder die Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ auskristallisiert; dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Temperatur nicht bis auf 90° C steigt, weil bei dieser Temperatur die obenerwähnte sehr lebhaft Reaktion stattfindet. Ist die genügende Menge Acetylen eingeleitet bzw. eingetragen worden, so wird die noch warme Flüssigkeit in dünnem Strahl in eine vorerwärmte Retorte eingeführt, wonach die durch die obige Gleichung dargestellte Reaktion stattfindet, die genügende Wärme erzeugt, damit der größte Teil des Acetylentetrachlorids überdestilliert.

Die Destillation wird fortgesetzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit in der Retorte 210° C erreicht. Dann wird der Flüssigkeit

Zeit gegeben, sich abzukühlen, ferner wird sie wiederum mit Chlor gesättigt und dann von neuem verwendet. Dieses Arbeitsspiel kann ein dutzendmal wiederholt werden, wonach das Antimontrichlorid abdestilliert werden muß, um die darin enthaltene geringe Menge Kohlenstoff auszuschleiden. Das rohe Acetylentetrachlorid wird stehengelassen, um das Antimontrichlorid zum Auskristallisieren zu bringen, wonach die Flüssigkeit mit Salzsäure sowie mit Wasser gewaschen und dann rektifiziert wird.

An Stelle der oben beschriebenen Ausführungsform des Verfahrens kann man auch ein Gemisch aus Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid im Verhältnis von ungefähr $\frac{2}{3}$ Pentachlorid zu $\frac{1}{3}$ Trichlorid nehmen, ferner das Gemisch auf ungefähr 120° C erhitzen und hiernach Acetylen bis zur Sättigung einleiten. Die Absorption bzw. Aufnahme des Acetylens erfolgt viel schneller als bei dem vorangehenden Beispiel. Die folgenden beiden Reaktionen finden gleichzeitig statt:



Wird während der Absorption des Acetylens eine höhere Temperatur eingehalten, so muß der Prozentsatz von Antimonpentachlorid entsprechend verringert werden. Sobald die Absorption vollständig ist, wird die Flüssigkeit erhitzt, bis das Acetylentetrachlorid überdestilliert; die übrigen Handgriffe sind dieselben wie früher beschrieben.

Wünscht man Acetylendichlorid $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cl}_2$ darzustellen, so werden dieselben Operationen wie nach dem ersten Verfahren vorgenommen, mit dem einzigen Unterschied, daß das Acetylen bis zur Sättigung eingeleitet wird. Destilliert man die Flüssigkeit, so ziehen Acetylendichlorid und Acetylentetrachlorid, ferner Chlorwasserstoff sowie Acetylen ab, während Antimontrichlorid und Kohlenstoff in der Retorte zurückbleiben. Das Acetylendi- und -tetrachlorid werden durch fraktionierte Destillation getrennt.

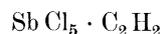
Das Acetylentetra- und -dichlorid können für chemische Zwecke verwendet werden. Ferner kann das Acetylendichlorid, da es neutral und flüchtig ist, als Lösungsmittel vorteilhafte Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid und Acetylendichlorid aus Acetylen und Antimonpentachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Absorption des

Acetylen ein Gemisch aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid verwendet.

2. Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung von Acetylentetrachlorid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Acetylen in ein aus Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid bestehendes Gemisch einleitet, welches auf eine so hohe Temperatur erhitzt ist, daß die zunächst entstehende Verbindung



alsbald nach ihrer Bildung in Acetylentetrachlorid umgewandelt wird.

E. P. 19568 vom 10. September 1904. Außer als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel wurde Dichloräthylen $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (unter der Bezeichnung *Dioform*) neuerdings auch als Ersatzmittel für Chloroform bei Narkosen vorgeschlagen.

No. 185689. (B. 37498.) Kl. 12q. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Formaldehydsulfoxyssäure.

Vom 23. Juni 1904.

Ausgelegt den 9. Juli 1906. — Erteilt den 22. April 1907.

In den Patenten 165807 und 168729 der Kl. 12o sind Verfahren beschrieben, um aus Formaldehydhydrosulfit oder aus Formaldehydbisulfit Salze der Formaldehydsulfoxyssäure darzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Formaldehydsulfoxylate befähigt sind, mit Ammoniak und organischen Aminoverbindungen unter Bildung neuer stickstoffhaltiger Derivate zu reagieren. Diese Körper besitzen ein starkes Reduktionsvermögen und können daher im Zeugdruck Verwendung finden. Sie entfalten ihr Reduktionsvermögen gegenüber Indigkarmin erst in der Wärme, bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Beispiel 1.

Man löst 50 Teile Natrium-Formaldehydsulfoxyolat (dargestellt gemäß Patent 165807 oder 168729) in 50 Teilen Wasser, setzt 40 Teile Anilin hinzu und erwärmt unter gutem Schütteln auf dem Wasserbade bis etwa 70 bis 80°. Nach kurzer Zeit geht das Anilin unter Temperaturerhöhung in Lösung, worauf man im Vakuum eindampft. Schon während des Eindampfens kristallisiert ein Teil der neuen Verbindung in feinen Nadelchen aus. Sie ist äußerst leichtlöslich in Wasser und Alkohol, doch erleiden die Lösungen nach einiger Zeit unter Gelbfärbung Zersetzung, namentlich bei Anwesenheit von Säure. In trockener Form erleidet sie ebenfalls unter Gelbfärbung Zersetzung, in Pastenform ist sie dagegen recht beständig.

Analog wie Anilin reagieren andere aromatische Amine, z. B. o- und p-Toluidin. Alle diese Kondensationsprodukte reduzieren Indig-

karmin in neutraler Lösung erst in der Wärme, dagegen bei Anwesenheit von Säuren schon in der Kälte. Jod- und Permanganatlösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur entfärbt. Im Gegensatz zu den entsprechenden Schwefligsäurederivaten aromatischer Amine geben diese Verbindungen mit Cyankalium keine Nitrile. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird wieder Amin abgespalten.

Beispiel 2.

Man löst 154 g reines Natrium-Formaldehydsulfoxyolat in 150 ccm Ammoniak 23 prozentig, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und dampft dann im Vakuum ein. Der so erhaltene Sirup erstarrt nach einiger Zeit zu einer porzellanartigen weißen Masse, die sehr leicht löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Alkohol ist. Ein Unterschied dieser Verbindung vom Formaldehydsulfoxyolat besteht in der Unlöslichkeit in Methylalkohol, in dem sich Formaldehydsulfoxyolat reichlich löst. Eine wäßrige Lösung der neuen Verbindung mit etwas Mineralsäure versetzt, reduziert Indigkarmin schon in der Kälte reichlich. Permanganat- und Jodlösungen werden ebenfalls in der Kälte entfärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird kein Ammoniak abgespalten.

Analog verfährt man, wenn man an Stelle von Ammoniak aliphatische Amine verwendet.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Formaldehydsulfoxyssäure, dadurch gekennzeichnet, daß man auf deren Salze Ammoniak oder organische Aminoverbindungen einwirken läßt.

No. 193509. (C. 13753.) KL. 12 o. CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU,
LANDSHOFF & MEYER, AKT.-GES. IN GRÜNAU B. BERLIN.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten.

Vom 2. Juli 1905.

Ausgelegt den 19. Juli 1906. — Erteilt den 2. Dezember 1907.

Bei der Zersetzung der Formiate mittelst stärkerer Säure tritt eine teilweise Zersetzung der Ameisensäure ein. Man verliert z. B. beim Erhitzen von Natriumformiat mit konzentrierter Schwefelsäure bis 45 pCt, mit 90prozentiger Phosphorsäure bis 35 pCt Ameisensäure. Aus diesem Grunde war es bisher nur möglich, schwächere Ameisensäure, etwa von 60 bis 65 pCt Säuregehalt herzustellen, indem man schwächere Schwefelsäure und feuchtes Formiat anwandte. Durch die französische Patentschrift 341764 wurde ein Verfahren bekannt, durch welches es gelang, auch hochkonzentrierte Schwefelsäure zur Zersetzung der Formiate zu verwenden und dadurch hochkonzentrierte Ameisensäure herzustellen. Das charakteristische Kennzeichen dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Formiate in konzentrierter Ameisensäure löst oder innig mischt und erst zu diesem Gemenge Schwefelsäure zusetzt. An Stelle der Schwefelsäure kann man in genau gleicher Weise, d. h. nach Vermischen des Formiates mit der konzentrierten Ameisensäure, das saure schwefelsaure Natron verwenden, indem die in diesem Salze freie Menge Schwefelsäure analog der Schwefelsäure wirkt.

Es wurde nun die überraschende Entdeckung gemacht, daß man die halbsauren Salze, z. B. das Natriumbisulfat, direkt auf Natriumformiat ohne vorherige Mischung desselben mit Ameisensäure wirken lassen kann, ohne eine Zerstörung der Ameisensäure befürchten zu müssen. Vergleichende Versuche über die Zersetzung von trockenem Natriumformiat mit konzentrierter Schwefelsäure, von einer Mischung von Ameisensäure und Natriumformiat mit konzentrierter Schwefelsäure, von trockenem Natriumformiat mit Natriumbisulfat gaben in gleicher Reihenfolge folgende Resultate:

Aus 200 g Formiat (100 prozentig) wurden gewonnen: 60,9, 128,5, 132,6 g Ameisensäure (100 prozentig), d. h. es wurden 45 pCt, 95 pCt und 98 pCt Ausbeute erzielt.

Man sieht hieraus deutlich, daß man bei Verwendung von Natriumbisulfat ein vorheriges Mischen von Formiat mit Ameisensäure unterlassen kann, ohne eine geringe Ausbeute befürchten zu müssen.

Zur Ausführung der Zersetzung verfährt man folgendermaßen:

100 Teile technisches ameisenensaures Natron werden mit 200 Teilen feingepulverten Natriumbisulfates (90prozentig) innig gemischt und das Gemenge in einer Retorte, die vorteilhaft mit Rührer versehen ist, erhitzt. Es destilliert Ameisensäure in einer Konzentration von 97 bis 98 pCt über. In der Retorte bleibt ein ganz lockeres Pulver von wasserfreiem Natriumsulfat zurück, weshalb man auch auf einen Rührer verzichten kann. Dieser günstige Reaktionsverlauf war nicht ohne weiteres voraussehen, da die das technische Bisulfat begleitenden Verunreinigungen, namentlich ohne vorherige Zumischung von Ameisensäure, leicht störend wirken konnten.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Formiat ohne Benutzung eines Lösungsmittels mit dem sauren Salze einer mehrbasischen Säure, die stärker als Ameisensäure ist, innig mischt und danach das Gemisch in einer Retorte mit oder ohne Rührer der Destillation unterwirft.

No. 185183. (St. 8894.) KL. 12 o. DR. OTTO STILLICH IN KREFELD.

Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze.

Vom 21. Mai 1904.

Erloschen Juli 1907.

Ausgelegt den 18. Dezember 1905. — Erteilt den 15. April 1907.

In Liebigs Annalen 148, 109 gibt Collmann folgendes Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure $(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{OH})$ an:

Monochloressigsäure und Natriumsulfid werden mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, danach eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. In

Lösung gehen Natriumacetat und Natriumsulfoacetat.

Die Lösung wird mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, filtriert und das Filtrat einige Zeit mit Wasser gekocht, dann mit Bariumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt.

An Stelle von Natriumsulfit schlägt Hemilian (Liebig's Annalen 168, 145) vor, Ammoniumsulfit zu nehmen und das Ammoniak nachher durch Kochen mit Bleioxyd zu entfernen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde an der Sulfoessigsäure nicht erprobt.

Es wurde nun gefunden, daß man einfach so verfahren kann, daß man die vorhandene schweflige Säure aus dem Reaktionsgemisch von Monochloressigsäure und Alkali- oder Ammoniumsulfit durch Wegkochen mittelst Salzsäure oder durch Oxydation beseitigen kann. Nach der Literatur (s. Annalen 131, 165) soll sich die Sulfoessigsäure schon beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Schwefelsäure zersetzen. Bei einer Nachprüfung zeigte sich die überraschende Tatsache, daß die Sulfoessigsäure eine äußerst stabile Verbindung ist, die ohne Schaden ein zwölfstündiges Kochen selbst mit Mineralsäuren oder verdünnten Alkalien verträgt, sowie die Behandlung mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure usw.

Die freie Sulfoessigsäure kann aus ihren Salzen nach einer der bereits üblichen Methoden gewonnen werden.

Sie schmilzt nicht, wie Franchimont angibt, bei 75°, sondern bei 84 bis 86° (vergl. Berichte der Deutschen Chemischen Ges. 38, 1244).

Die mögliche technische Verwendung der Sulfoessigsäure dürfte eine sehr vielseitige sein: in erster Linie als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbindungen; ferner kann sie — besonders in Form ihrer Ester — zu Kondensationsreaktionen verwendet werden, wie nach den Untersuchungen von Franchimont festgestellt wurde.

Beispiel 1.

Darstellung von Barium- und Strontiumsulfoacetat.

100 g Monochloressigsäure werden mit 1/2 kg Natriumsulfit (kristallisiert) und 0,6 l Wasser vermischt und einige Zeit zum Sieden erhitzt; dann wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und die schweflige Säure weggekocht. Darauf versetzt man mit einer geringen Menge einer heiß gesättigten konzentrierten Chlorbariumlösung, filtriert vom Bariumsulfat ab und gibt dann den nötigen Rest der Chlorbariumlösung zu. Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali bis zur alkalischen Reaktion scheidet sich das sulfoessigsäure Barium kristallinisch ab.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Eindampfen oder Zusatz von Alkohol noch eine geringe Menge Bariumsalz gewinnen. Eine Reinigung des Salzes gelingt bequemer als durch Umkristallisieren dadurch, daß man in wenig verdünnter Salzsäure löst und durch Ammoniak wieder ausfällt.

Beispiel 2.

Gewinnung des Bleisulfoacetats.

Das Reaktionsgemisch aus Monochloressigsäure und Natriumsulfit wird mit Salpetersäure gekocht, darauf mit Bleisalz und viel Alkohol versetzt, vom Bleichlorid und Bleisulfat abfiltriert und neutralisiert. Aus schwach saurer Lösung fällt das Bleisalz aus, in der Regel erst flockig, aber bald beim Reiben oder Stehenlassen kristallinisch werdend.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Produkt der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Monochloressigsäure die schweflige Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird.

No. 194038. (D. 14175.) KL. 12 o. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDENANSTALT vorm. RÖSSLER IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure.

Vom 6. Dezember 1903.

Ausgelegt den 3. September 1906. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

Die bisher bekannten Darstellungsweisen für Glykolsäure (Oxyessigsäure) sind ungeeignet zu deren technischen Herstellung. Zwar läßt

sie sich aus Monochloressigsäure in größerem Maßstabe herstellen, jedoch ist dieser Weg umständlich und teuer. Ebenso ist es unmöglich,

Glykolsäure in wirtschaftlich rationeller Weise aus Oxalsäure und Zinkstaub herzustellen, da die Ausbeute schlecht und der benötigte Zinkstaub zu teuer ist.

Es ist nun gelungen, ein Verfahren zu finden und auszuarbeiten, das die Glykolsäure zu einem der technisch am leichtesten zugänglichen Körper macht.

Es wurde nämlich gefunden, daß sich Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung, die vorteilhaft 30 pCt Schwefelsäure enthält, fast quantitativ und bei sehr guter Stromausbeute unter Verwendung von Elektroden, die große kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Bleielektroden, und eines Diaphragmas elektrolytisch zu Glykolsäure reduzieren läßt. Wesentlich an diesem Verfahren ist die Verwendung einer wie oben beschriebenen Kathode, z. B. einer Bleikathode, und von nicht zu verdünnter Schwefelsäure, da ein anderes Kathodenmaterial nur ungenügende Ausbeuten liefert und verdünntere Schwefelsäure ungeeignet ist, weil die Oxalsäure, die stark ionisiert ist, sonst zu sehr an der Leitung des Stromes teilnimmt und nach der Anode wandert, wo sie dann oxydiert wird.

Die Reduktion wird bei Temperaturen aus-

geführt, die höher als die Zimmertemperatur sind. Während nämlich bei niedriger Temperatur im wesentlichen sich Glyoxylsäure bildet, nimmt mit steigender Temperatur die Menge der gebildeten Glyoxylsäure ab, so daß bei etwa 40° in 13,5 prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von etwa 1 Ampere pro qdm sich nur eben noch Spuren von Glyoxylsäure nachweisen lassen, während bei 50° ausschließlich Glykolsäure gebildet wird. Daß hierbei keine intermediäre Bildung von Glyoxylsäure, sondern direkte Reduktion von Oxalsäure zu Glykolsäure statt hat, folgt daraus, daß in keinem Stadium des Prozesses Glyoxylsäure auch mit den schärfsten Mitteln, z. B. fuchsin-schwefliger Säure, nachzuweisen ist. Zu bemerken ist noch, daß bei stärkerer Schwefelsäurekonzentration die Temperaturgrenze, oberhalb deren sich nur Glykolsäure bildet, niedriger liegt als bei verdünnter. Größere Stromdichte scheint in gleicher Weise zu wirken.

Den Einfluß des Kathodenmaterials möge folgende Tabelle zeigen. Als Anode diente stets Blei. Stromstärke, Stromdichte, Temperatur und Konzentration der verwandten Lösungen waren stets dieselben:

Kathode	Oxalsäure reduziert	Oxalsäure unverändert	Oxalsäure oxydiert
Platin	2,0 pCt	76,7 pCt	21,3 pCt
Zinn	11,8 -	70,1 -	18,1 -
Kohle	36,8 -	43,7 -	19,5 -
Blei	75,7 -	4,7 -	19,6 -

Es wurden stets 110 pCt der berechneten Strommenge verwendet.

Setzt man unter Verwendung von Zinn und Platin die Elektrolyse genügend lange fort, so läßt sich natürlich entsprechend mehr Glykolsäure darstellen, aber einerseits geht mit der Länge der Elektrolyse immer mehr Oxalsäure durch anodische Oxydation verloren, andererseits verteuert der große Überschuß an Strom die Verfahren dermaßen, daß sie technisch unausführbar sind.

Das oben kurz skizzierte Verfahren läßt sich in der Praxis etwa wie folgt ausführen:

700 Teile Oxalsäure (kristallisiert) werden in etwa 3300 Teilen Wasser aufgelöst und unter Rühren 1100 Teile konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Diese Lösung dient als Kathodenflüssigkeit, während als Anodenlösung 30 prozentige Schwefelsäure dient. Man hält die Lösungen während der Elektrolyse warm. Die Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, etwa von 25 bis 250 Ampere pro Quadratmeter Kathodenfläche. Um die anodische Oxydation der Oxalsäure möglichst zu verhindern, kann man eine Zwischenzelle, die mit 30 prozentiger Schwefelsäure beschickt wird,

einschalten. Nach Beendigung der Elektrolyse dient die Zwischenzellenlösung als Ansatz für Kathodenlösung. Auch Rühren befördert die Elektrolyse. Zweckmäßig ist es auch, falls eine Verarmung an Schwefelsäure im Kathodenraum eintreten sollte, solche nachzugeben. Ebenso verhindere man eine zu starke Konzentration der Schwefelsäure an der Anode wegen der schlechten Leitfähigkeit.

Unter Berücksichtigung des oben geschilderten Einflusses von Temperatur und Stromdichte empfiehlt es sich die Konzentration der Schwefelsäure so zu wählen, daß sie in Anbetracht der zu reduzierenden Menge Oxalsäure eine wesentliche Anteilnahme der letzteren an der Stromleitung auszuschließen geeignet ist.

An Stelle der Bleianode kann auch Kohleanode verwendet werden. Bei Verwendung von Kohle als Kathode muß natürlich eine entsprechend größere Strommenge hindurchgeschickt werden. Auch scheinen hierbei noch Nebenprodukte zu entstehen.

Zur Gewinnung der Glykolsäure aus der elektrolytischen Lösung verfährt man etwa so, daß man die Lösung so lange mit Kalkbrei absättigt (am besten unter Rühren), bis alle

Schwefelsäure und eventuell auch die noch vorhandene Oxalsäure am Kalk gebunden ist. Will man die letzten Spuren Gips beseitigen, so fällt man schließlich mit Bariumkarbonat und Oxalsäure.

Die Glykolsäure soll sowohl in der Technik (z. B. für Färbereizwecke) als auch in Pharmazie Verwendung finden.

In der Literatur ist nur an einer Stelle von elektrolytischer Reduktion von Oxalsäure die Rede: S. Avery und Benton Dales (Ber. d. D. ch. Ges. 32, S. 2237 und 2238, der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens) haben Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure zwischen Platinanoden und Eisenkathoden erhalten. Nach ihren Angaben (l. c.) wurden 50 g kristallisierte Oxalsäure in 750 ccm Wasser gelöst. Die Elektroden hatten je 55 qcm einseitige Elektrodenfläche. Im Anfang zeigten die Instrumente 9 Ampere und 8 Volt; nach 25 Amperestunden, wie angegeben, wurde unterbrochen bei 8 Ampere und 10 Volt. Die Flüssigkeit wurde mit Bariumkarbonat neutralisiert, von Bariumoxalat abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Erhalten wurden 2 g Bariumglykolat = 1 g Glykolsäure, so daß 3,3 pCt der Oxalsäure zu Glykolsäure reduziert wurden; die Stromausbeute beträgt nur 5,68 pCt.

Bei einem zweiten Versuch wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, daß bei 10 Ampere die Spannung 4 Volt betrug. Nach 25 Amperestunden ließ sich 1 g Bariumglykolat isolieren, so daß 1,7 pCt der Oxalsäure reduziert worden war bei einer Stromausbeute von 2,8 pCt. Diese Versuche sind weit davon entfernt, die Herstellung von Glykolsäure zu einer technisch brauchbaren zu machen.

Balbiano und Alessi (Gazetta chimica Italiana, Band XII, S. 190 ff.) benutzen zur Reduktion das Gladestone Tribesche Kupfer-Inkpaar in kochender 5prozentiger Oxalsäurelösung. Bei Nacharbeitung wurde die im Prinzip analoge Versuchsanordnung von Berl. Ber. Bd. 29/1896, S. 1390 benutzt, indem in eine Lösung von 50 g kristallisierter Oxalsäure in 750 ccm Wasser je ein Kupfer- und Zinkblech eingehängt wurde, die außerhalb der Lösung metallisch verbunden wurden. Die Flüssigkeit wurde 48 Stunden auf etwa 60° gehalten. Das Resultat war, daß 1,7 pCt der Oxalsäure zu Glykolsäure reduziert worden war, was sehr gut mit dem Versuch, der von Balbiano und Alessi selbst angegeben ist, übereinstimmt. Der Wasserstoff wird hierbei vom Zink geliefert, das sich in Zinkoxalat umsetzt. Selbst bei besseren Ausbeuten wird das Verfahren wegen seiner Kostspieligkeit technisch wertlos sein. Übrigens ist diese Reaktion von einer Elektrolyse, bei welcher durch von außen zugeführte Energie chemische Reaktionen hervorgerufen werden, begrifflich und technisch grundverschieden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Glykolsäure durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxalsäure in Schwefelsäure, deren Konzentration zweckmäßig eine wesentliche Anteilnahme der Oxalsäure an der Leitung auszuschließen geeignet ist, unter Verwendung von solchen Elektroden, die kathodische Überspannung zeigen, z. B. von Bleielektroden, und eines Diaphragmas bei einer oberhalb 25° liegenden Temperatur kathodisch reduziert.

No. 194039. (K. 29849.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure.

Vom 1. Juli 1905.

Ausgelegt den 30. September 1906. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

Durch Einwirkung von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid in alkoholischer Lösung erhielt Blanksma (Chemisches Zentralblatt 1901, I, Seite 1365) die Dithioglykolsäure; es ist ihm aber nicht gelungen, aus den gleichen Ausgangsmaterialien in wäßriger Lösung das gleiche Ergebnis zu erzielen. Vielmehr stellte Blanksma (l. c.) bei der Einwirkung von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid in siedender wäßriger Lösung eine reichliche Schwefelabscheidung fest. Diese Tatsache findet

eine Erklärung in der weitgehenden Dissoziation des Natriumdisulfids in wäßriger Lösung (Küster und Heberlein, Chemisches Zentralblatt 1905, I, Seite 497).

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß bei Ausschluß von Kochtemperatur die Einwirkung von chloressigsaurem Natrium auf Natriumdisulfid auch in wäßriger Lösung ohne jede Schwefelabscheidung und Dissoziation des Natriumdisulfids unter glatter Entstehung der Dithioglykolsäure erfolgt.

Beispiel:

In eine aus Schwefel und Schwefelnatrium ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) bereitete Lösung von 5,5 kg Natriumdisulfid Na_2S_2 in 100 l Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur eine mit Soda neutralisierte Lösung von 9,5 kg Chloressigsäure in 100 l Wasser unter Umrühren eingetragen, wobei sich die Umsetzung unter Erwärmung zum größten Teil schon von selbst vollzieht. Zu ihrer völligen Beendigung wird etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 90 bis 100° erwärmt. Die Lösung, welche beim Ansäuern mit Salzsäure weder Schwefel abscheidet noch Schwefelwasserstoff entwickelt, enthält nun das Natriumsalz der Dithioglykolsäure, welche entweder nach dem Ansäuern durch Extraktion mit Äther usw. isoliert oder in bekannter Weise in Lösung durch Reduktion auf Thioglykolsäure verarbeitet werden kann. Man kann im obigen Beispiel auch freie Chloressigsäure verwenden, sofern man die äquivalente Menge eines Alkalis der Lösung des Alkalisulfids hinzufügt.

Die Dithioglykolsäure dient hauptsächlich zur Darstellung der Thioglykolsäure, welche auf diese Weise leicht zugänglich geworden ist. Sie kann aber auch als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer schwefelhaltiger Substanzen dienen.

Die Umsetzung der Chloressigsäure mit den Alkalidisulfiden verläuft glatter als die bekannte Darstellung der Alkyldisulfide aus Alkylhalogen und Kaliumdisulfid.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Dithioglykolsäure durch Einwirkung von Natriumdisulfid auf die Salze der Chloressigsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von Wasser unter Vermeidung derart hoher Temperaturen ausführt, daß eine wesentliche Abscheidung von Schwefel nicht stattfindet.

No. 184202. (C. 13411.) Kl. 12 o. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN
AKT.-GES. IN RADEBEUL/DRESDEN.

Verfahren zur Herstellung von Antimonlaktatdoppelsalzen.

Vom 22. Februar 1905.

Ausgelegt den 9. November 1905. — Erteilt den 18. März 1907.

In den Patentschriften 98939, 136135 und 148069 sind Verfahren beschrieben zur Herstellung von Antimonlaktatdoppelsalzen durch Einwirkung eines Gemisches von freier Milchsäure mit Laktaten der Alkalien, Erdalkalien und Erdmetalle (welche Gemische als saure Laktate bezeichnet werden) auf Antimonoxyd als solches oder im Entstehungszustande (Antimonmetall + Sauerstoff). Es wurde nun gefunden, daß man auch durch Anwendung von neutralen Laktaten Antimonlaktatdoppelsalze herstellen kann, indem man Antimonylsulfat mit Alkalilaktat behandelt. Es findet dabei doppelte Umsetzung zu Antimonlaktat und Alkalisulfat statt. Beim Eindampfen kristallisiert letzteres zuerst aus und kann zum größten Teil abgeschieden werden. Für diese Umsetzung eignen sich außer den Alkalilaktaten neutrale wasserlösliche Laktate derjenigen Metalle, deren Sulfate in Wasser leicht löslich sind, also z. B. auch Magnesiumlaktat und Aluminiumlaktat. Die neutralen Laktate der alkalischen Erden dagegen gehen mit Antimonylsulfat selbst beim Erwärmen nur wenig in Reaktion, wahrscheinlich infolge oberflächlicher Bildung von unlöslichem Erdalkalisulfat. Sehr leicht aber erfolgt die Umsetzung von

Antimonylsulfat auch mit Erdalkalilaktat bei Gegenwart neutraler Lösungen der Laktate der Alkalimetalle und anderer Metalle, welche lösliche Sulfate bilden.

Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Antimonsalze dienen als Beizen.

Beispiel 1.**Antimonlaktat-Natriumlaktat.**

500 Teile Schwefelantimon (Antimon crudum) werden durch Behandeln mit Schwefelsäure auf bekannte Weise in Antimonsulfat umgewandelt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird in kaltes Wasser eingetragen, der ausgeschiedene graue Niederschlag zur Entfernung etwa noch vorhandener freier Schwefelsäure mit Wasser gewaschen. Das auf diese oder auf irgendeine andere Weise gewonnene Antimonylsulfat wird in eine gelinde erwärmte Lösung von neutralem milchsaurem Natrium eingetragen. Man rührt, bis das Antimonylsulfat in Lösung gegangen ist (wobei sich, wenn man, wie oben beschrieben, von Schwefelantimon ausgegangen ist, der dem Antimonylsulfat beigemengte Schwefel ausscheidet). Ist man von

500 Teilen Schwefelantimon ausgegangen, so braucht man etwa 1900 Teile mit Soda neutralisierte 50 prozentige Milchsäure. Die Lösung wird nach etwaigem Filtrieren konzentriert bis zur Abscheidung des bei der doppelten Umsetzung gebildeten Natriumsulfats. Nach Entfernung dieses Sulfats wird zur Trockne eingedampft. Man erhält auf diese Weise ein in Wasser ohne Zersetzung lösliches kristallinisches Antimonlaktat-Natriumlaktat, welches noch geringe Mengen Natriumsulfat enthält.

Beispiel 2.

Antimon-Natrium-Calciumlaktat.

Das, wie in Beispiel 1 angegeben, aus 500 Teilen Schwefelantimon oder auf andere Weise hergestellte Antimonylsulfat wird in 850 Teilen 50 prozentiger, mit Soda neutralisierter Milch-

säure gerührt; darauf werden 740 Teile in Wasser gelöstes neutrales milchsaures Calcium zugegeben. Die Schwefelsäure des Antimonylsulfats scheidet sich als Gips ab. Die hiervon klar abfiltrierte Lösung wird eingedampft und erstarrt beim Erkalten zu einem kristallinischen, nur wenig hygroskopischen Salz, welches in Wasser leicht und klar löslich ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Antimonlaktatdoppelsalzen durch doppelte Umsetzung von Antimonylsulfat mit den neutralen löslichen Laktaten der Alkalien und derjenigen Metalle, welche lösliche Sulfate bilden, allein oder in Gemisch mit den Laktaten der alkalischen Erden.

No. 189312. (D. 12816.) Kl. 12 q. FRIEDRICH DARMSTÄDTER IN DARMSTADT.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern.

Vom 2. September 1902.

Ausgelegt den 7. April 1904. — Erteilt den 26. August 1907.

Die Herstellung von Hydrazobenzol bzw. Benzidin durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol ist seit Jahren auf den verschiedensten Wegen versucht worden. Durch Häussermann wurde zuerst festgestellt, daß man durch Elektrolyse einer alkoholisch-alkalischen Lösung von Nitrobenzol zum Hydrazobenzol kommen kann, und das gab den Anstoß zu zahlreichen weiteren Versuchen in dieser Richtung.

Die in der Literatur, namentlich der einschlägigen Patentliteratur beschriebenen Verfahren sind in der Hauptsache von dreierlei Art:

1. Reduktion in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Verwendung von Alkalien oder Alkalisalzen als Elektrolyten bis zum Hydrazobenzol;

2. Reduktion in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Verwendung von Alkalien oder Alkalisalzen als Elektrolyten bis zum Azobenzol; dann weitere Reduktion in saurer Lösung zum Hydrazobenzol und gleichzeitige Umlagerung des letzteren durch die Säure zu Benzidin;

3. Reduktion in alkalisch-wäßriger Suspension bis zum Azoxybenzol und weitere Reduktion des letzteren in saurer Suspension oder Lösung zum Hydrazobenzol bzw. Benzidin. Ferner ist auch die Reduktion von Azoxybenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung zum Hydrazobenzol bekannt.

Zu 3. ist zu bemerken, daß nach den Angaben der Literatur die Reduktion des Nitrobenzols bis zum Azoxybenzol in alkalischer Suspension ohne Schwierigkeiten vor sich geht, während eine weitere Reduktion unter den gleichen Verhältnissen sehr minimal und daher praktisch unausführbar sein soll. Demgegenüber hat nun ein näheres Studium dieser Verhältnisse gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen die Reduktion des Azoxybenzols zu Hydrazobenzol sehr wohl in alkalischer Suspension möglich ist, so daß also die ganze Reduktion vom Nitro- bis zum Hydrazokörper in einer Operation vorgenommen werden kann. Die Bedingungen sind: sehr gute Rührung, reichlicher Stromüberschuß — je nach dem Körper, um den es sich handelt, etwa 150 bis 300 pCt der theoretischen Strommenge — und richtige Konzentration des Alkali oder Alkalisalzes. In letzterer Beziehung ist zu bemerken, daß bei geringer Konzentration an freiem Alkali im allgemeinen bessere Ausbeuten erzielt werden als bei hoher.

Die Ausführung der Benzidinherstellung gestaltet sich danach etwa folgendermaßen: Man reduziert so weit, bis alles Nitrobenzol verschwunden und zum größeren Teil in Hydrazobenzol umgewandelt ist, neben dem sich noch eine gewisse Menge Azoxybenzol vorfindet. Wird der Niederschlag von der Lauge getrennt

und mit Salzsäure behandelt, so geht das Hydrazobenzol in lösliches, salzsaures Benzidin über, während das Azoxybenzol ungelöst bleibt und bei einer neuen Reduktionsoperation mit verarbeitet werden kann.

Man gibt z. B. in den Kathodenraum eines elektrolytischen Apparates 1000 ccm 3prozentige Natronlauge und 100 g Nitrobenzol, während als Anodenlauge eine 5 bis 10 prozentige Natronlauge dient. Anoden und Kathoden sind zweckmäßig aus Eisen oder Nickel hergestellt. Unter möglichst starker Bewegung der Flüssigkeit und Anwendung einer Stromdichte von 2 bis 3 Amp. pro qdcm Kathodenfläche werden 150 bis 200 pCt der theoretischen Strommenge durch den Apparat geschickt; dann ist nahezu alles Nitrobenzol in Hydrazobenzol übergeführt, welches in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet werden kann.

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den bisherigen, oben unter 1., 2. und 3. kurz skizzierten sind die folgenden:

Zu 1. Mit dem Wegfallen des Alkohols fallen auch die Verluste an diesem weg, die sonst unvermeidlich sind. Was aber viel wichtiger ist, das ist der vollständige Fortfall der Bildung von Azobenzol, das nur schwer weiter reduzierbar ist und den Haupthinderungsgrund für die praktische Ausführung der Verfahren unter 1. bildet.

Zu 2. und 3. Die Reduktion zuerst in alkalischer Lösung oder Suspension und dann weiterhin in saurer Lösung oder Suspension ist einmal umständlich durch die notwendige doppelte Operation und führt außerdem wegen der Bildung verschiedener Nebenprodukte zu schlechten Ausbeuten.

Demgegenüber ist die direkte Reduktion

in alkalischer Suspension bis zum Hydrazokörper einfach auszuführen, sie vermeidet die Bildung des schädlichen Azokörpers und gibt sehr gute Ausbeuten. Der gleiche Elektrolyt kann immer wieder verwendet werden, und wenn, wie das bei der Verwendung freier Alkalien leicht geschieht, der Anodenraum allmählich an Alkali verarmt, während der Kathodenraum sich zu sehr damit anreichert, so kann man diesem Übelstand dadurch abhelfen, daß man die Anoden- und Kathodenlauge in an sich bekannter Weise nach Bedarf hier und da miteinander vertauscht oder vermischt.

Das gleiche Verfahren wie zur Reduktion von Nitrobenzol läßt sich auch zur Reduktion von Nitrotoluol und anderen Nitrokohlenwasserstoffen, sowie von Nitrophenoläthern und anderen Nitroverbindungen anwenden, die in Hydrazokörpern überführbar sind.

Gibt man z. B. bei dem oben beschriebenen Versuch unter ganz denselben Bedingungen wie dort anstatt 100 g Nitrobenzol die gleiche Menge o-Nitrotoluol oder o-Nitroanisol in den Kathodenraum, so erhält man die entsprechenden Mengen Tolidin bezw. Dianisidin.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Hydrazobenzol oder dessen Homologen, sowie anderen Hydrazoverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Azoxyverbindungen in wäßriger Suspension bei Gegenwart von Alkalien oder Alkalisalzen und unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie unter starker Bewegung der Kathodenlauge und Anwendung einer erheblich größeren Strommenge, als die Theorie erfordert, der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden.

No. 189178. (L. 17075.) KL. 12 o. DR. WALTHER LANG IN EMS.

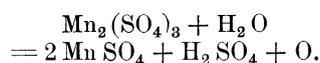
Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen bezw. Kohlenwasserstoffseitenketten.

Vom 3. August 1902.

Ausgelegt den 1. Oktober 1903. — Erteilt den 29. Juli 1907.

Von den Verbindungen des Mangans haben bislang nur die höheren Oxydationsstufen, wie die Permanganate, Manganate und das Mangansuperoxyd, zu Oxydationszwecken Verwendung gefunden, nicht aber die Manganoxydderivate der allgemeinen Formel MnR_3 , obwohl es aus der Literatur bekannt ist (Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 5. Aufl., 4 Abteil. [1889], S. 519), daß auch diese Verbindungen oxydierende Eigenschaften besitzen. Gegenstand des vorliegenden Patents ist nun die Verwendung der Manganisalze, sei es für

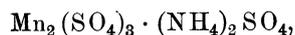
sich oder in Form von Doppelsalzen, zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen bezw. Kohlenwasserstoffseitenketten, für welchen Zweck sich diese Salze hervorragend eignen und sehr gute Resultate geben, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans entweder ganz versagen oder doch nur schlechte Ausbeute liefern. Vorteilhaft wird in saurer Lösung gearbeitet; der Prozeß verläuft beispielsweise bei Anwendung von Mangansulfat im Sinne der Gleichung:



Einen ganz besonderen Wert gewinnt das vorliegende Verfahren dadurch, daß, wie sich gezeigt hat, die Mangansalze unter bestimmten Bedingungen leicht und glatt durch elektrolytische Oxydation von Mangansalzen erhalten werden können, und daß die Mangan-Säuregemische sich leicht auf diesem Wege regenerieren lassen, so daß sie nur als Überträger des elektrolytischen Sauerstoffs dienen, man also mit derselben sauren Manganmischung beliebige Mengen Kohlenwasserstoffe usw. oxydieren kann. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man den zu oxydierenden Körper gleich mit in das Elektrolysegefäß gibt, so daß das entstandene Mangansalz seinen Sauerstoff sofort an den zu oxydierenden Körper wieder abgibt. Für die technische Durchführung des Verfahrens ist auch die neue und überraschende Tatsache von Bedeutung, daß Manganoxysalze an der Kathode nicht der Reduktion unterliegen, man die Elektrolyse somit ohne Diaphragma ausführen kann. Auch ist es, wie sich weiter herausgestellt hat, für das Gelingen der Elektrolyse nicht notwendig, daß alles Mangansalz gelöst ist; rührt man während der Elektrolyse, so wird in dem Maße, als die Umwandlung von Oxydulsalz in Oxydsalz stattfindet, neues Oxydulsalz gelöst, bis schließlich letzteres völlig in Oxydsalz übergeführt ist.

Beispiel.

47,5 kg Manganoammonsulfat der Formel $\text{MnSO}_4 \cdot \frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [dieses in der Literatur noch nicht erwähnte Salz wird aus heißer saurer Lösung mit überschüssigem Ammonsulfat erhalten und bildet gelbe wasserfreie Kristalle; mit kaltem Wasser zerfällt es in $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{aq}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{aq}$] werden mit 45,0 kg Wasser und 79,0 kg 98prozentiger Schwefelsäure zusammen in einem verbleiten Gefäß mit Rührwerk der Elektrolyse unterworfen. Das Gefäß selbst kann als Anode dienen; die Kathode kann ebenfalls aus Blei bestehen. Die anodische Stromdichte kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie betrug z. B. 3,5 Amp.-qdm. Nachdem 6000 Amperestunden durch den Apparat geschickt sind, ist das Mangan als Mangansalz vorhanden, und zwar als Ammoniummanganalaun



der zum größten Teil in sehr feiner Verteilung ausgeschieden ist. Dieses Salz von dunkelroter Farbe zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von braunem flockigen Manganoxyd.

Das ganze Elektrolysegemisch wird, nachdem das bei der Elektrolyse verdampfte Wasser ersetzt ist, in einem verbleiten geschlossenen Gefäß mit Rührwerk mit 4,0 kg Toluol verührt. Die Temperatur wird auf etwa 50° gehalten. Es tritt eine erhebliche spontane Erwärmung ein, auch entsteht kein Druck im Gefäß. Während der Reaktion werden allmählich noch etwa 8,0 kg Wasser zugesetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaktion beendet; die Lösung und das ungelöste Salz sind völlig hell geworden. Das Ölgemisch wird mit Wasserdampf abgeblasen und in bekannter Weise verarbeitet. Die Manganmischung geht zur erneuten Elektrolyse zurück. Aus dem Ölgemisch werden 0,6 kg Toluol zurückgewonnen und 3,7 kg Benzaldehyd erhalten; dies entspricht über 80 pCt der Theorie, bezogen auf das verbrauchte Toluol. Bei dieser Arbeitsweise entsteht keine Benzoesäure, sondern außer Benzaldehyd nur geringe Mengen Kondensationsprodukte. Arbeitet man mit wesentlich verdünnterer Säure, so entsteht neben dem Aldehyd auch Benzoesäure; stärkere Säure führt zu vermehrter Bildung von Kondensationsprodukten, beschleunigt aber die Reaktion. Ist die Schwefelsäure wesentlich konzentrierter als 70 pCt, so geht die elektrolytische Oxydation nicht vonstatten, ist sie zu verdünnt, dann entstehen zugleich Braunstein und Übermangansäure; so sind die Arbeitsbedingungen des in der Patentschrift 117129 beschriebenen Verfahrens zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff derartige, daß sich Übermangansäure bildet, welche der den Sauerstoff übertragende Körper ist. Die Bildung dieser Säure ist aber bei vorliegendem Verfahren zu vermeiden, da die höheren Oxydationsstufen des Mangans zu heftig wirken, so daß man z. B. aus Toluol Benzoesäure erhält.

Wie Toluol verhalten sich auch seine höheren Homologen, ebenso viele substituierte Toluole. Isoeugenol wird zu Vanillin oxydiert. Anders verhalten sich aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Seitenkette; diese werden zu Chinonen oxydiert. So gewinnt man aus Benzol Chinon, aus Naphthalin Naphthochinon, ebenso Anthrachinon und Phenanthrenchinon aus Anthracen bzw. Phenanthren. Die Arbeitsweise ist hierbei im Prinzip dieselbe wie in dem angeführten Beispiel der Benzaldehyddarstellung. Sind die Produkte der Oxydation auch mit überhitztem Dampf nicht flüchtig, so können sie mit einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel ausgeschüttelt werden.

Beispiel:

30,0 kg wasserfreies Mangansulfat werden mit 32,0 kg Wasser und 34,7 kg 98prozentiger Schwefelsäure, wie oben angegeben,

elektrolysiert. Nach beendeter Elektrolyse werden dem Oxydationsgemisch noch 20 kg Wasser zugesetzt, worauf man mit 3 kg Benzol wie im vorhergehenden Beispiel verrührt, bis die Oxydationsmischung vollständig hell geworden ist. Man kann nun das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abtreiben oder, um die hierbei durch Zersetzung entstehenden Verluste zu vermeiden, wiederholt mit Benzol ausschütteln. Das Chinon wird dann nach bekanntem Verfahren isoliert.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlen-

wasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffseitenketten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel Manganoxydsalze oder deren Doppelsalze unter Ausschluß von Schwefelsäureanhydrid verwendet.

2. Die Ausführung des im Anspruch 1 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß man dasselbe Mangansalz-Säuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverbindung beliebige Mengen von Kohlenwasserstoffen usw. oxydiert.

Fr. P. 323916 vom 21. August 1903.

No. 188378. (F.20951.) KL. 12 q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung der Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure $\text{NO}_2 : \text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 4 : 1 : 2 : 5$.

Vom 28. November 1905.

Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 1. Juli 1907.

Es wurde gefunden, daß man aus der durch Einwirkung von Phosgen auf o-Aminophenol-p-sulfosäure ($\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 5$) erhältlichen Karbonylaminophenolsulfosäure durch Nitrieren und folgende Abspaltung des Kohlen-säurerestes eine neue Nitroaminophenolsulfosäure gewinnt, die als Komponente für Azofarbstoffe verwertbar ist.

In entsprechender Weise wurde schon aus Karbonyl-o-aminophenol ein Nitroderivat hergestellt (vergl. Ber. XIX [1886] S. 2271, und Journ. f. pr. Chemie NF., Bd. 42 [1890], S. 441/42), jedoch war aus dem in diesem Falle festgestellten Reaktionsverlauf kein Schluß auf das Verhalten der vorerwähnten Sulfosäure zu ziehen. Es war möglich oder wahrscheinlich, daß in dieser die Sulfogruppe die Stellung der eintretenden Nitrogruppe beeinflussen werde, oder daß verschiedene Nitroderivate nebeneinander entstehen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es entsteht vielmehr ein einheitliches Nitroderivat und aus demselben eine Nitroaminophenolsulfosäure, welche verschieden ist von der o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure $\text{NO}_2 : \text{NH}_2 : \text{OH} : \text{SO}_3\text{H} = 3 : 1 : 2 : 5$ (vergl. die Patentschrift 93443, Kl. 22) und welche bei der Reduktion auch kein o-Diamin liefert. Hiernach muß in der neuen Verbindung die Stellung der Substituenten die folgende sein: $\text{NH}_2 : \text{OH} : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 5$, die Sulfosäure ist also ein Derivat des p-Nitranilins.

Die als Ausgangsprodukt in dem Verfahren dienende Karbonylaminophenolsulfosäure kann

man durch Einleiten von Phosgen in die kalt gehaltene Lösung des basischen Natronsalzes der o-Aminophenol-p-sulfosäure gewinnen. Das Ende der Reaktion wird durch das Verschwinden der Diazotierbarkeit erkannt, und bei genügender Konzentration scheidet sich die Karbonylaminophenolsulfosäure aus; sie ist in heißem Wasser löslich und kann durch Kristallisation rein gewonnen werden.

Zur Darstellung der neuen Nitroaminophenolsulfosäure verfährt man beispielsweise wie folgt:

Beispiel:

10,75 kg der Karbonylaminophenolsulfosäure trägt man in 45 kg Monohydrat ein und hält die Temperatur auf 10 bis 15°, bis alles gelöst ist. Hierauf läßt man bei 5 bis 10° 12,5 kg eines Gemisches aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit einem Gehalt von 26 pCt HNO_3 allmählich einlaufen und rührt einige Zeit, gießt aldann auf Eis und fällt aus der Lösung das Kaliumsalz der Nitrokarbonyl-o-aminophenol-p-sulfosäure mit Chlorkalium. Es scheidet sich allmählich schwach gefärbt ab; es wird abfiltriert und kann zur völligen Reinigung umgelöst werden. Es ist löslich in Wasser mit schwach gelblicher Farbe.

Zur Verseifung werden 14,9 kg nitrokarbonyl-o-aminophenol-sulfosaures Kali in wenig Wasser gelöst, 10 kg Natronlauge von 40° Bé. zugesetzt und etwa 1/2 Stunde auf

90° erwärmt. Durch Ansäuern und Abkühlung kann man dann die neue Nitro-*o*-aminophenol-*p*-sulfosäure in gelben Kriställchen isolieren. Sie löst sich in Wasser leicht auf und bildet eine leicht lösliche Diazoverbindung.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung der Nitro-*o*-aminophenol-*p*-sulfosäure



darin bestehend, daß man die Karbonylverbindung der *o*-Aminophenol-*p*-sulfosäure



nitriert und sodann den Kohlensäurerest abspaltet.

No. 188505. (C. 13536.) Kl. 12q.

LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

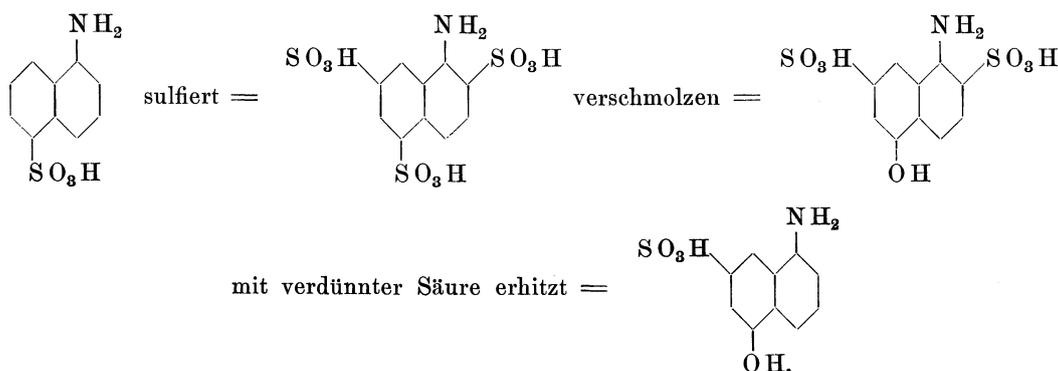
Verfahren zur Darstellung der 1·5-Aminonaphthol-7-sulfosäure.

Vom 7. April 1905.

Ausgelegt den 27. August 1906. — Erteilt den 8. Juli 1907.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich aus der bekannten*), leicht darstellbaren 1·5-Aminonaphthol-2·7-disulfosäure die in *o*-Stellung befindliche Sulfogruppe glatt durch Kochen mit verdünnten Säuren abspaltet. Zu der Disulfosäure gelangt man am besten in folgender Weise: Die 1·5-Naphthylaminsulfosäure liefert bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die 1-Naphthylamin-2·5·7-

trisulfosäure. Die Angaben der Patentschrift 69555, Kl. 22, daß die 1·5-Naphthylaminsulfosäure im Gegensatz zu ihrer Acetylverbindung schwer sulfierbar sei, wurde nicht bestätigt gefunden. Beim Erhitzen mit Ätzalkalien wird die 5-Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzt und man erhält so die oben erwähnte 1·5-Aminonaphthol-2·7-disulfosäure. Das Verfahren verläuft also in folgenden Stadien:



Beispiel:

22,3 kg 1·5-Naphthylaminsulfosäure werden in 75 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst, bei etwa 20° C werden 80 kg 63prozentiges Anhydrid eingetragen und die Sulfierung zuerst etwa 8 Stunden auf 90° C und dann 30 Stunden auf 120° C erwärmt. Man verdünnt mit Eis und fällt durch Zusatz von Kochsalz die gebildete Trisulfosäure in Form des Binatriumsalzes aus.

43,7 kg des trockenen Salzes werden bei 120° C in 65 kg schmelzendes Ätzkali ein-

getragen, wobei die Temperatur von selbst auf etwa 165° C steigt. Man erhitzt dann noch so lange auf 175° C, bis eine Probe die charakteristische grüne Fluoreszenz der Trisulfosäure verloren hat und rein blauviolette Fluoreszenz zeigt. Die Schmelze wird alsdann verdünnt und angesäuert. Die 1·5-Aminonaphthol-2·7-disulfosäure scheidet sich beim Erkalten in Form des Mononatriumsalzes aus.

81,2 kg dieses Salzes werden in 550 l 10prozentiger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäße 7 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Die 1·5-Aminonaphtholsulfosäure scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit vollständig ab.

*) Friedlaender, Fortschritte der Teerfarnefabrikation. Bd. IV, S. 581.

Patent-Anspruch:
Verfahren zur Darstellung der 1·5-Amino-
naphthol-7-sulfosäure, darin bestehend, daß die

1·5-Aminonaphthol-2·7-disulfosäure mit ver-
dünnten Mineralsäuren erhitzt wird.

No. 195028. (F. 21151.) KL. 12 q. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrarufin und Oxychrysazin.

Vom 9. Januar 1906.

Ausgelegt den 4. Oktober 1906. — Erteilt den 20. Januar 1908.

Die Angaben von Liebermann & Boeck (Ber. XI [1878], S. 1617), wonach Anthrarufin und ebenso alle Oxyanthrachinone, die nicht mehr als ein Hydroxyl in jedem Benzolkern enthalten, in der Kalischmelze ganz glatt ein Atom Sauerstoff aufnehmen, sind durch die späteren Untersuchungen von Liebermann & Dehnst (Ber. XII [1879], S. 1289) wesentlich eingeschränkt worden. Danach liegt die Temperatur, bei der sich Anthrarufin und Chrysazin in der Kalischmelze in Oxyanthrarufin bezw. Oxychrysazin umwandeln, sehr hoch, so daß auch beim sorgfältigsten Arbeiten die Ausbeute an Trioxyanthrachinonen sehr mäßig bleibt und ein großer Teil vom Ausgangsmaterial vollständig gespalten wird.

Es war demnach nicht vor auszusehen, wie sich Anthrarufin und Chrysazin in der Oxydationsschmelze verhalten würden, und nicht unwahrscheinlich, daß auch hierbei eine Spaltung leicht erfolgen würde. Auffallenderweise gelingt in diesem Falle die Oxydation zu Oxyanthrarufin bezw. Oxychrysazin bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und in gewerblich verwertbarer Weise.

Dies war um so weniger zu erwarten, als die bisher auf ihre Reaktionsfähigkeit in der Oxydationsschmelze untersuchten heteronuclearen Dioxanthrachinone sich ganz verschieden verhalten. Während nämlich aus Isoanthraflavinsäure unter diesen Bedingungen Anthrapurpurin entsteht, wird Anthraflavinsäure „durch noch so energisches Schmelzen mit Alkalien und Sauerstoff abgebenden Mitteln nicht weiter verändert“ (R. Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 43 [1891], S. 236).

Oxyanthrarufin und Oxychrysazin sollen therapeutische Anwendung finden und sind außerdem wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Farbstoffen.

Beispiel:

10 kg Anthrarufin werden mit 40 l Natronlauge von 45° Bé. und 3 kg Natronsalpeter während 24 Stunden auf 180 bis 185° im Druckkessel unter stetem Rühren erhitzt. Nach

Friedlaender. VIII.

beendeter Operation wird zu der mit Wasser verdünnten Schmelze Chlorkaliumlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, dann der Kalklack abfiltriert, gewaschen und durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Das so gewonnene Oxyanthrarufin entspricht vollständig in seinen Eigenschaften dem 1·2·5-Trioxanthrachinon des Patentes 156960 KL. 22 b. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett und wird durch Borsäure blau. Schmelzpunkt 273 bis 274°. Schmelzpunkt des Triacetylderivates 228°.

Aus Chrysazin wird unter sonst gleichen Verhältnissen 1·2·8-Trioxanthrachinon erhalten. Dieses Produkt, das offenbar schon Liebermann & Giesel (Ann. 183 [1876], S. 191) in Händen hatten, wurde später von Liebermann & Dehnst (Ber. XII [1879], S. 1289) irrtümlicherweise als identisch mit dem Oxyanthrarufin bezeichnet. Es kristallisiert aus Eisessig in orange gefärbten Nadeln, die bei 230° schmelzen, und löst sich in Alkalien mit etwas röterer Farbe als das Oxyanthrarufin. Von diesem unterscheidet es sich besonders durch die karmoisinrote Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die durch Borsäure in Violett umschlägt. Auch die Beizenfärbungen sind charakteristisch. Während Oxyanthrarufin auf Tonerdebeizen rein rote und auf Eisenbeizen violette Nuancen gibt, liefert Oxychrysazin auf Tonerdebeizen ein braunes Rot und auf Eisenbeizen ein Schiefergrau.

Analysis.

Gef.: C 65,64 pCt, H 3,18 pCt,
Ber.: C 65,62 pCt, H 3,12 pCt.

Das in kleinen gelben Nadeln kristallisierende Triacetylderivat schmilzt bei 219°.

Analysis.

Gef.: C 62,42 pCt, H 3,78 pCt,
Ber.: C 62,83 pCt, H 3,67 pCt.

Patent-Anspruch:
Verfahren zur Darstellung von Oxyanthra-
rufin bezw. Oxychrysin, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Anthrarufin bezw. Chrysin
der Oxydationsschmelze unterwirft.

No. 189234. (F. 19754.) Kl. 12 p. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

Verfahren zur Darstellung von nicht hydroxylierten Chinolinderivaten der Anthrachinonreihe.

Vom 31. Januar 1905.

Ausgelegt den 1. Februar 1906. — Erteilt den 19. August 1907.

In der Patentschrift 26197, Kl. 22, sind gelbe Farbstoffe beschrieben, die durch Einwirkung von Glycerin auf β -Aminoanthrachinone oder auf α -Nitroanthrachinon in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, im ersteren Fall zweckmäßig unter Zusatz aromatischer Nitrokörper, entstehen. Die so erhaltenen Produkte sind charakterisiert durch die Eigenschaft, sich leicht in Sulfoäuren überführen zu lassen, welche Wolle und Seide gelb färben.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß bei der Kondensation der α -Aminoanthrachinone mit Glycerin in Gegenwart geeigneter Oxydationsmittel, wie Nitrobenzolsulfosäure, durch Schwefelsäure von 60° Bé. vollkommen neue Chinolinderivate gewonnen werden, die im Gegensatz zu den in der Patentschrift 26197 beschriebenen keine Farbstoffe und gegen rauchende Schwefelsäure äußerst widerstandsfähig sind. Besonders auffallend ist auch ihre starke Basizität, die sie von den Produkten des Patents 26197 scharf unterscheidet. Während dort die aus nicht sulfurierten Aminoanthrachinonen gewonnenen gelben Farbstoffe durch Eingießen der fertigen Schmelzen in Wasser als unlöslicher Rückstand gewonnen werden, entsteht in diesen Fällen beim Eingießen der Schmelzen in Wasser eine klare Lösung, und aus dieser müssen erst die Anthrachinon- α -chinoline in geeigneter Weise abgeschieden werden.

Die neuen Produkte sind infolge ihrer starken Basizität wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung von basischen Farbstoffen der Anthrachinonreihe.

Beispiel 1.

Anthrachinon-1-chinolin.

Zu einer Lösung von 100 Teilen 1-Aminoanthrachinon in 700 Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. läßt man in der Kälte nacheinander 87 Teile Glycerin (spez. Gew. 1,25) und eine 35 Teilen Nitrobenzol entsprechende Menge Nitrobenzolsulfosäure, gelöst in Schwefelsäure von 60° Bé., zufließen; dann erhitzt man die

Mischung unter Umrühren zunächst 1 Stunde auf 140 bis 145° und schließlich kurze Zeit auf 170°. Nach beendeter Operation wird die erkaltete Schmelze in Wasser gegossen und das Anthrachinon-1-chinolin aus der erhaltenen Lösung durch Alkali gefällt. Es wird abfiltriert, gepreßt und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in hellgelben Nadeln, aus Benzol oder Xylol in schwach bräunlichgelb gefärbten Warzen, die bei 169° schmelzen. In verdünnten Mineralsäuren ist es sehr leicht löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt. Der Körper besitzt absolut keine färberischen Eigenschaften.

Beispiel 2.

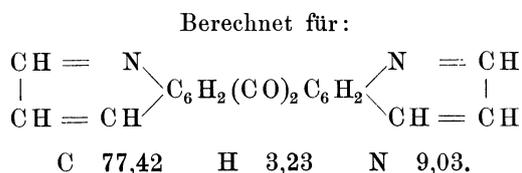
Anthrachinon-1·5-dichinolin.

51 Teile 1·5-Diaminoanthrachinon, 275 Teile Schwefelsäure von 60° Bé., 64 Teile Glycerin und eine 34 Teilen Nitrobenzol entsprechende Menge Nitrobenzolsulfosäure, gelöst in Schwefelsäure von 60° Bé., werden während etwa 1 Stunde derart erhitzt, daß die Temperatur der Schmelze 140° nicht übersteigt. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, versetzt die Lösung mit Natronsalpeter und filtriert nach einiger Zeit das abgeschiedene Nitrat des Anthrachinon-1·5-dichinolins ab. Es ist ein schwach gelbes, aus der heißen gelb gefärbten wäßrigen Lösung in schönen Nadeln kristallisierendes Salz. Die durch Alkalien oder essigsaures Natron gefällte, beinahe farblose Base ist ganz unlöslich in Wasser und nur sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und fluoresziert nicht. Auffallend ist die leichte Löslichkeit des Körpers in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 342°.

Analyse der Base.

Gefunden:

C 77,03 H 3,59 N 9,27.



Analyse des Nitrates.

Gefunden:

N 12,7 pCt.

Berechnet für:

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3$
N 12,84 pCt.

Wendet man nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Glycerin und Nitrobenzol an, so gelingt es, ein Produkt zu erhalten, das nur einen Chinolinring und noch eine Aminogruppe enthält.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung stark basischer Chinolinderivate der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß nichthydroxylierte α -Aminoanthrachinone mit Glycerin in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie z. B. Nitrobenzolsulfosäure, mittelst Schwefelsäure von etwa 60° Bè. kondensiert werden.

No. 189021. (L. 18231.) Kl. 12p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.

Vom 31. Mai 1903.

Ausgelegt den 21. September 1905. — Erteilt den 15. Juli 1907.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen durch Erhitzen der aromatischen Glyzine mit Alkalihydroxyden bei Gegenwart von Alkalimetallen oder deren Legierungen im luftverdünnten oder luftleeren Raume. Unter aromatischen Glyzinen sind Verbindungen zu verstehen, welche die Gruppe R-N-CH₂-CO (worin R Phenyl oder dessen Homologe bedeutet) ein oder mehrere Male im Molekul enthalten.

Wie gefunden wurde, besitzt das Vakuum die Fähigkeit, die Indoxyl- bzw. Indigoausbeuten derartiger Kondensationen beträchtlich zu erhöhen, und zwar im Vergleiche mit derartigen in bisher bekannter Weise vollzogenen Kondensationen.

Die Anwendung von Alkalimetallen und deren Legierungen als Kondensationsmittel bei der Darstellung von Indoxyl aus aromatischen Glyzinen ist zwar schon durch die britische Patentschrift 26061 vom Jahre 1901 bekannt geworden, jedoch gelingt es nicht, bei Befolgung der dort beschriebenen Arbeitsweise eine höhere Ausbeute als etwa ein Viertel bis zu einem Drittel der Theorie zu erreichen, während man nach vorliegendem Verfahren eine recht glatte Ausbeute (80 bis 90 pCt und darüber) mit Leichtigkeit erzielt. Je stärker das Vakuum bei diesem Prozesse ist, um so günstiger ist das Ergebnis. Auch ist es vorteilhaft, während der Kondensation die etwa entstehenden Gase abzusaugen. Indessen ist zu bemerken, daß das vorliegende Verfahren nicht an ein Vakuum von bestimmter Stärke

gebunden ist, denn auch bereits bei einem geringen Vakuum ist gegenüber dem Verfahren der britischen Patentschrift ein erheblicher Fortschritt zu verzeichnen.

Beispiel:

3 bis 4 kg Ätzkali oder Ätznatron oder eines Gemisches beider, 0,5 kg Natrium, 1 kg Phenylglyzinkalium werden innig gemischt und im luftverdünnten oder luftleeren Raume, wie er z. B. durch Anwendung einer wirksamen Wasserstrahlpumpe erzielt wird, auf etwa 200 bis 250° C erhitzt. Nach vollzogener Reaktion, die man z. B. an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, wird die vorteilhaft im Vakuum erkaltete Schmelze in Wasser gelöst und die Lösung entweder auf Indoxyl oder in bekannter Weise unmittelbar auf Indigo verarbeitet. Nach diesem Beispiel erzielt man 80 bis 90 pCt der theoretischen Indigoausbeute und darüber.

An Stelle des Natriums kann man auch die entsprechende Menge einer oder mehrerer Legierungen dieses Alkalimetalles mit Erfolg verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen aus den entsprechenden aromatischen Glyzinen durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden in Gegenwart von Alkalimetallen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei vermindertem Druck ausführt.

No. 195352. (L. 19493.) KL. 12p. DR. LEON LILIENFELD IN WIEN.

Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen.

Vom 19. April 1904.

Ausgelegt den 22. Oktober 1906. — Erteilt den 27. Januar 1908.

Die Heumannsche Indigosynthese, welche bekanntlich auf dem Schmelzen von Phenylglyzin mit Ätzalkalien beruht, konnte infolge mangelhafter Ausbeuten keinen Eingang in die Technik finden. Auch der Zusatz von Calciumoxyd zu den Reaktionsgemischen lieferte kein technisch brauchbares Ergebnis.

Es wurde nunmehr in den Gemischen von Alkalihydroxyden mit Magnesium, mit oder ohne Zusatz von Oxyden der alkalischen Erden, Kondensationsmittelgemische gefunden, welche hervorragende Indigoausbeuten ergeben, Ausbeuten, welche viel höher sind, als sie mit Alkalihydroxyden allein oder mit Gemischen von solchen und Oxyden der alkalischen Erden zu erzielen sind.

Diese Tatsache wurde in einer ganzen Reihe von Vergleichsversuchen festgestellt, die sich nur dadurch unterschieden, daß in dem einen Falle die Schmelzen Magnesium enthielten, im anderen Falle magnesiumfrei waren; im übrigen wurden die Vergleichsversuche unter Innehaltung ganz gleicher Versuchsbedingungen durchgeführt.

Für alle Schmelzen ohne Ausnahme, also diejenigen mit und diejenigen ohne Magnesium, wurde genau dieselbe Sorte Ätzkali und genau dieselbe Sorte Ätzkalk oder Bariumoxyd verwendet. Beide entstammten denselben für diesen Zweck angeschafften Lieferungen. Das Phenylglyzinkalium wurde für die vorliegenden Vergleichsversuche in bekannter Weise frisch dargestellt.

Das Ätzkali wurde für alle Schmelzen, mit und ohne Magnesium, durch vorheriges Umschmelzen im Silbertiegel entwässert.

Alle Schmelzen, mit und ohne Magnesium, wurden in gleich großen Fraktionierkölbchen ausgeführt.

Der Luftabschluß bei dem Schmelzen wurde derart bewerkstelligt, daß der Inhalt des Kölbchens entweder evakuiert wurde oder nach dem Verfahren des Patentes 166447 oder dessen Zusatz 179759 über das Reaktionsgemisch ein Ammoniakgasstrom oder andere indifferente, sauerstofffreie Gase geleitet wurde.

Das als Schmelzgefäß dienende Fraktionierkölbchen war mit einem doppelt durchbohrten, gut schließenden Stopfen versehen. Durch eine Bohrung ragte ein Thermometer in das Reaktionsgemisch hinein, durch die andere das Einleitungsrohr für das Ammoniakgas bzw. das mit der Luftpumpe verbundene Röhrchen. Beide ragten nicht in die Schmelze hinein,

sondern hörten 2 bis 3 cm darüber auf. Das äußere Ende dieses knieförmig gebogenen Röhrchens stand in dem Falle des Ammoniakgasluftabschlusses mit einem in seinem unteren Teile mit trockenem Ätzkalk, in seinem oberen Teile mit Ätzkali in Stangen gefüllten großen Trockenturm in Verbindung und dieser wieder mit der Ammoniakquelle, als welche eine ganz gelinde erwärmte konzentrierte Ammoniaklösung verwendet wurde. Zwischen dem diese Lösung enthaltenden Kolben und dem Trockenturme war, um den Inhalt des Trockenturmes möglichst zu schonen, noch ein leerer Kolben eingeschaltet, in welchem sich ein großer Teil des mit dem Ammoniakgas überdestillierenden Wassers sammelte.

Mit dem Einleiten des Ammoniakgases bzw. mit dem Evakuieren wurde begonnen, bevor man das Reaktionsgemisch zu erwärmen anfang.

Als Wärmequelle diente bei allen Schmelzen, mit und ohne Magnesium, ein mit Valvolin beschicktes Ölbad.

Die fertigen Schmelzen wurden in Wasser gelöst und dann so lange Luft eingeleitet, bis eine auf Filtrierpapier abgetupfte Probe einen mit einem beständig bleibenden scharfen Rande versehenen blauen Fleck gab. Dann wurde der Indigo abgenutzt, mit heißer Salzsäure, heißem Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sein Reinheitsgrad wurde in bekannter Weise durch Titration festgestellt.

Das Arbeitsverfahren kann in der verschiedensten Weise verändert werden.

Man kann entweder die betreffenden aromatischen Verbindungen mit den Gemengen der Kondensationsmittel mischen und dann zusammen auf die Reaktionstemperatur erhitzen, oder man kann in die erhitzten bzw. geschmolzenen Kondensationsgemische die aromatischen Glyzine eintragen. In beiden Fällen wird nach vollzogener Reaktion, welche man unter anderem an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen kann, das letztere bei Luftab- oder -anwesenheit in Wasser gelöst und die filtrierte oder nichtfiltrierte Lösung entweder in bekannter Weise auf Indoxyl oder unmittelbar auf Indigo verarbeitet.

Als vorteilhaft erweist sich der Vollzug der Reaktionen bei Luftabschluß; zweckmäßiger noch bei Gegenwart von über oder durch das Reaktionsgemisch geleiteten Gasen (nach Patent 179759), insbesondere Ammoniakgas (s. Patent

I. Schmelzen ohne Magnesium:

Schmelzdauer und Temperatur in allen Fällen 1 Stunde bei 240 bis 250° C.

Zusammensetzung der Reaktionsgemische	Gewicht des erhaltenen Indigos	Reinheitsgrad des Indigos	Ausbeute in pCt
7 g Ätzkali 5 g Ätznatron 9 g Bariumoxyd 3 g Phenylglyzinkalium	0,65 g	96 prozentig	27,3 pCt der Theorie
8,5 g Ätzkali 5,7 g Ätznatron 4,0 g Ätzkalk 3,0 g Phenylglyzinkalium	0,74 g	95 prozentig	33,6 pCt der Theorie.

II. Schmelzen mit Magnesium:

Schmelzdauer und Temperatur in allen Fällen 1 Stunde bei 240 bis 250° C.

Zusammensetzung der Reaktionsgemische	Gewicht des erhaltenen Indigos	Reinheitsgrad des Indigos	Ausbeute in pCt
7 g Ätzkali 5 g Ätznatron 9 g Bariumoxyd 2 g Magnesiumpulver 3 g Phenylglyzinkalium	1,4 g	89 prozentig	60 pCt der Theorie
8,5 g Ätzkali 5,7 g Ätznatron 4,0 g Ätzkalk 2,0 g Magnesiumpulver 3,0 g Phenylglyzinkalium	1,358 g	81,8 prozentig	53,69 pCt der Theorie.

166447), oder im luftleeren oder luftverdünnten Raume (nach Patent 189021).

Nachfolgend zwei Beispiele von für das vorliegende Verfahren geeigneten Mischungen:

1. 7 Teile Ätzkali, 5 Teile Ätznatron (oder 12 Teile eines derselben), 12 Teile Bariumoxyd, 1,5 bis 3 Teile Magnesium und 3 Teile Phenylglyzinnatrium;

2. 7 Teile Ätznatron, 5 Teile Ätzkali (oder 12 Teile eines derselben), 1,5 bis 3 Teile Magnesium und 3 Teile Phenylglyzinkalium.

Die Zeitdauer der Reaktion beträgt bei beiden Beispielen etwa 1 Stunde, die Temperatur 240 bis 250° C.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Indoxyl oder dessen Derivaten und Homologen aus solchen

organischen Verbindungen, welche die Gruppe $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO$ (worin R Phenyl und dessen Homologe bedeutet) ein- oder mehrermal im Molekul enthalten, darin bestehend, daß man die genannten Verbindungen mit Gemischen von Alkalihydroxyden und Magnesium, eventuell unter Zusatz von Erdalkali-oxyden, verschmilzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die Kondensationen bei Gegenwart von über oder durch die Reaktionsgemische geleiteten sauerstofffreien Gasen, insbesondere Ammoniakgas, oder im luftleeren bzw. luftverdünnten Raume vollzieht.

Fr. P. 343078 vom 11. Mai 1904.

No. 192872. (F. 19536.) Kl. 8 m. FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING
IN HÖCHST A/M.

**Verfahren zur Herstellung von haltbaren, insbesondere für die Gärungsküpe geeigneten
konzentrierten Indigweißpräparaten.**

Vom 24. November 1904.

Ausgelegt den 25. Mai 1906. — Erteilt den 28. Oktober 1907.

Bekanntlich wird ein sehr großer Teil des Indigos in der Gärungsküpe verarbeitet; dies trifft in verstärktem Maße insbesondere für den Orient zu. Ist es schon für die chemischen Küpen erforderlich, daß der Indigo eine höchst feine Verteilung und eine höchst leichte Anteilbarkeit haben muß, so ist dies für den in der Gärungsküpe zu verwendenden Indigo ein noch viel größeres Erfordernis. Dies wird augenfällig dadurch gekennzeichnet, daß gerade auf diesem Gebiete der Indigoverwendung der künstliche Indigo den natürlichen Indigo noch nicht hat verdrängen können; der Naturindigo löst sich in der Gärungsküpe leicht und flott auf und gibt vorzügliche Küpen, während die Überführung des synthetischen Indigos in lösliche Küpe schwieriger und langsamer vor sich geht. Die Ursache dieser für den erfolgreichen Kampf des synthetischen Indigos gegen den Naturindigo so nachteiligen Erscheinung ist in der physikalischen Beschaffenheit der betreffenden Produkte zu suchen, welche ihrerseits wieder durch die verschiedenen Wege ihres Entstehens ihre Erklärung findet. Der Naturindigo wird an seiner Erzeugungsstelle aus dem Glucosid des Indigweiß aus großer Verdünnung in Form eines unendlich feinen amorphen Pulvers ausgeschieden. Seine Teilchen sind so zart und unfühlbar, daß sie der reduzierenden Wirkung der Agenzien in der Küpe nur einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen; deshalb löst sich der Naturindigo so spielend leicht in der Gärungsküpe auf. Im Gegensatz dazu entsteht der synthetische Indigo in verhältnismäßig sehr konzentrierten Lösungen aus dem Indoxyl durch Oxydation und Kondensation, und bei dieser Kondensation entsteht unter den gegebenen Verhältnissen der Indigo in kristallinischer Form; der synthetische Indigo setzt deshalb infolge seiner physikalischen Struktur den gelinden Reduzierungsmitteln, wie sie in der Gärungsküpe vorliegen, großen Widerstand entgegen, so daß sich das künstliche Produkt in den verschiedenen Arten der Gärungsküpen nur außerordentlich schwierig und meistens nicht nur langsam, sondern auch unvollständig reduziert und auflöst. Es ist demnach vom industriellen Standpunkte aus ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Naturindigo und Kunstindigo zu machen.

Von dem Augenblicke an, in dem die

Produzenten des künstlichen Indigo diesen schwerwiegenden Unterschied des Kunstindigos von dem Naturindigo erkannt hatten, begannen auch die Anstrengungen, den synthetischen Indigo in eine solche Form zu bringen, daß die Verarbeitung in den Gärungsküpen ebenso leicht und glatt erfolgt. Man versuchte z. B. durch Mahlen in Desintegratoren das Indigopulver in unendlicher Feinheit herzustellen, ohne jedoch auf diesem Wege zu der Feinheit der Verteilung, den der Naturindigo aufweist, zu gelangen. Auch die Teige, die der Konsument durch Naßmahlen des synthetischen Indigopulvers erzielte, kamen nicht annähernd in ihrer Reduzierbarkeit an den Naturindigo heran. Man versuchte ferner den Indigo durch das bekannte Umlösen in Schwefelsäure in leichter angreifbare Form überzuführen; auch diese Maßregel führte noch nicht zu einem das Naturprodukt erreichenden Präparat. Es wurden dann Versuche gemacht, analog der Herstellung von Alizarin in Stücken und analog den Indigostücken, wie sie die Indigofaktoreien im Naturindigo liefern, Indigostücke durch Zusammenpressen von steifen Indigoteigen mit Stärke, Dextrin und dergl. und nachfolgendes Trocknen herzustellen. Auch diese Indigostücke konnten in den Gärungsküpen den Naturindigo nicht ersetzen. Es wurde dann auch versucht, aus Indigoteig durch Vermischen mit Gärungsmitteln und Alkalien ein brauchbares Präparat herzustellen. Jedoch auch dieses Verfahren löst die Aufgabe nicht.

Alle diese verschiedenen Versuche haben es nicht zu Wege gebracht, dem Weltmarkt den synthetischen Indigo in einer solchen Form darzubieten, daß damit für die Gärungsküpen ein dem Naturindigo ebenbürtiges Produkt zugeführt werden konnte. Bisher ist das beste Präparat, das die Teerfarbenindustrie gegen den Naturindigo auf den Markt gebracht hat, der 20 prozentige Teig geblieben, den die Indigoproduzenten direkt in der Fabrikation herstellen und liefern. Er hat für die chemischen Küpen den Naturindigo überall verdrängt, aber für die Gärungsküpe besonders im Orient ist es zweifellos noch nicht das richtige Präparat; denn, abgesehen von der verhältnismäßig noch schweren Reduzierbarkeit, ist die Teigform bei den eigentümlichen Transportverhältnissen des Orients und dem jeweils sehr geringen Einzelverbrauch des orientalischen Konsumenten eine

sehr ungeeignete. Auch läßt sich der wäßrige Teig sehr schlecht ökonomisch in kleine haltbare Packungen bringen und infolgedessen auch sehr schlecht auf den orientalischen Märkten anbringen; außerdem trocknen die angebrochenen Packungen bei dem langsamen Verbrauch ein und der Indigo ist dann wieder sehr schwer verküppbar.

Erfinderin hat nun einen von den vorigen gänzlich verschiedenen Weg eingeschlagen und es ist ihr schließlich gelungen, auf diesem Weg ein hochkonzentriertes Indigopräparat zu erzeugen, welches für die Gärungsküpe sogar noch besser geeignet ist als der natürliche Indigo, indem sie Indigweiß mit Melasse, Sirup und ähnlichen Körpern imprägniert. Hierbei wurde von folgendem ausgegangen:

Die Streitfrage: Künstlicher Indigo gegen natürlichen Indigo wäre naturgemäß in färbetechnischer Hinsicht mit einem Schlage aus der Welt geschafft, wenn es gelänge, an Stelle der 20 prozentigen Indigweißküpe, welche den Indigo in reduzierter, also allen Einflüssen gegenüber denkbar reaktionsfähigen und jedenfalls noch reaktionsfähigeren Form enthält, als der feinst verteilte Naturindigo es je sein kann, ein Küpenpräparat mit folgenden Eigenschaften zu setzen:

1. Diese Küpe oder Indigweißkomposition müßte der Transportfrage wegen einerseits hochkonzentriert und doch andererseits noch spielend leicht anteigbar sein;

2. sie müßte gegen die oxydierende Wirkung der Luft beständig sein, so daß auch nicht luftdicht schließendes, also geringes Packungsmaterial (Fässerpackung usw.) verwendbar ist;

3. sie müßte ferner auch nach Anbruch der Packung, an der Luft stehen gelassen, dem oxydierenden und eintrocknenden Einfluß der warmen Luft des Orients gegenüber unempfindlich, also jederzeit wieder leicht anteigbar sein und den Indigo dauernd als reaktionsfähiges Indigweiß erhalten.

Es ist ohne weiteres klar, daß es von vornherein ganz aussichtslos erscheinen mußte, ein Präparat aufzufinden, welches diesen Bedingungen genügen würde, und wie es nach vielen Bemühungen trotzdem nunmehr gelungen ist; allein schon die beiden Eigenschaften: Reaktionsfähigkeit einerseits, sehr große Unempfindlichkeit andererseits, mußten an sich bereits als in einem Körper unvereinbar erscheinen. In der Tat waren auch sämtliche dahingehenden Versuche seither gescheitert; so wurde versucht, Indigweiß selbst in haltbare Form zu bringen, wobei sich herausstellte, daß selbst gepreßte Stücke, die übrigens schon ihrer dichten Form und schweren Anteigbarkeit wegen gänzlich ungeeignet gewesen wären, sehr rasch an der Luft in Indigo

übergangen. Es wurde ferner versucht, den Indigweißpreßkuchen luftdicht einzuschließen; hierbei zeigte sich, daß nur in sorgfältigst verlöteten Büchsen eine einigermaßen befriedigende Haltbarkeit zu erzielen war, daß damit die Frage der Verwendung von Indigweiß statt Naturindigo der Lösung nicht einen Schritt näher gebracht war: einerseits schließt eine derartige teure Verpackung die Verwendung einfach aus, andererseits gehen die angebrochenen Packungen sehr schnell in Indigo über, außerdem tritt beim Lagern bald eine Scheidung in dichtes kristallinisches Indigweiß und Wasser ein, die Gleichmäßigkeit und leichte Verteilbarkeit des Produktes ist damit vollkommen aufgehoben.

Die Schwierigkeiten kennzeichnen sich schon durch die Tatsache, daß zwar seit langer Zeit dünne Küpenpräparate im Handel sind — und zwar sogar lange vor Bestehen des künstlichen Indigos —, daß aber niemals ein konzentriertes Indigweißpräparat im Handel war; geschweige denn, daß es jemals gelungen wäre, ein konzentriertes Indigweißpräparat von oben gekennzeichneten Eigenschaften zu erhalten, und doch mußte die Herstellung eines konzentrierten Indigweißproduktes an Stelle des Indigos — sei es des künstlichen, sei es des natürlichen — also die Verlegung des Reduktionsprozesses aus den naturgemäß unökonomisch arbeitenden Färbereien in die rationell arbeitende Fabrikation stets als sehr wünschenswert erscheinen. Wohl hat Dépierre (*Traité de la teinture de l'impression*, Bd. III, 352) vor langen Jahren, als der künstliche Indigo noch nicht bekannt war, versucht, den natürlichen Indigo in Form des Indigweißes in eine während der Zeit der Verwendung in der Druckerei genügend haltbare Druckfarbe zu bringen. Dépierre stellte eine als Druckfarbe zu verwendende Indigweiß-Gummiwasser-Mischung her, welche eine sehr große Menge Gummi und nur wenig Indigweiß enthielt (auf 2 kg Indigweiß 12 kg Gummi bzw. 25 kg Gummiwasser) und welche sich während des Druckes genügend haltbar erwies. Selbstverständlich war damit die Frage der Herstellung eines handelsfähigen Indigweißpräparates für die Zwecke der Gärungsküpe der Lösung nicht um einen Schritt näher gekommen, denn die Dépierre'sche Druckpaste enthielt nur 7,5 pCt Indigweiß, kam also schon deshalb gar nicht in Frage, weil man denselben Zweck einfacher ohne Gummi mittelst 20 prozentiger Küpe oder 20 prozentigen feinen Indigoteigs erreichen kann. Ganz abgesehen davon ist aber auch Gummi für diesen Zweck viel zu teuer und außerdem ungeeignet, weil die Paste, an der Luft stehend (und diese Probe muß ein Präparat von oben gekennzeichneten Eigenschaften ja aushalten), zu einer steinharten Masse eintrocknet, die

überhaupt nicht mehr anteigbar ist, eine Erscheinung, die sich noch verstärkt, wenn man, um ein etwas höher prozentiges Produkt zu erhalten, im Verhältnis zum Indigweiß weniger Gummi anwendet. Auch sonst finden sich in der Literatur keine Angaben, daß es auf diesem Wege der Mischung von Indigweiß mit anderen Körpern gelingt, Indigweißprodukte für Küpenezwecke von oben gekennzeichneten Eigenschaften zu erhalten; wo etwa sonstige Indigweißkompositionen beschrieben sind, handelt es sich um etwas ganz anderes als im vorliegenden Fall, so z. B. auch bei Persoz (*L'impression de Tissus*, Bd. III, 76), wo zudem nicht Indigweiß, sondern eine an sich schon beständige Kombination von Indigweiß mit Zinnoxidul benutzt wird.

Wie sehr man sich auch später noch bemüht hat, das Indigweiß in eine handelsfähige haltbare Form zu bringen und in die Färbetechnik einzuführen, zeigen die Bestrebungen, Indigweiß locker an irgendwelche organische Reste zu binden, vergl. die Patentschriften 120318 (Formaldehyd-Indigweiß), 121866 (Indigweiß-Kohlensäureester), 126799 (Indigweiß-Essigsäureester). Diese Verfahren erwiesen sich einerseits als zu teuer, andererseits erfüllten sie den Zweck in keiner Weise, denn die obigen, den Gegenstand dieser Patente bildenden Verbindungen sind für die Gärungsküpe, der weitestwichtigen Verbraucherin von Indigo, nicht geeignet, weil sie einem vorherigen, von der Küpenführung getrennt durchzuführenden Spaltungsprozeß unterworfen werden mußten.

Erfinderin ist nun auf Grund folgender Beobachtungen zu einem Verfahren gelangt, welches obige Aufgabe in billiger, einfacher und doch vollkommener Weise löst.

Gelegentlich einer mit Indigweiß statt mit Indigo gespeisten Gärungsküpe, welche unter Zusatz von Melasse als organischem Nährmittel geführt wurde, war mit Wasser verührter Indigweißpreßkuchen mit Melasse vermischt und diese Mischung der Gärungsküpe zugesetzt worden. Hierbei zeigte sich, daß, während sonst die durch Eintrocknen wasserärmer gewordenen Stellen des wäßrigen Indigweißes durch Oxydation an der Luft blau geworden waren, dies bei der obigen Mischung nicht der Fall war. Die Melasse mußte also einen eigenartigen, sozusagen konservierenden Einfluß auf das Indigweiß ausüben, wie weitere Versuche noch deutlicher zeigten.

Ein auf dieser Beobachtung sich aufbauender Versuch, durch Mischung von Melasse und Indigweiß zu einem handelsfähigen Produkt zu gelangen, war aber nach anderer Richtung wenig aussichtsvoll; denn es ist bekannt, daß Mischungen von Indigo mit organischen Körpern, wie Stärke, Dextrin usw., sehr rasch zu faulen und schimmeln beginnen,

vergl. z. B. auch die britische Patentschrift 3108/04, Zeile 6 bis 13. Der Zusatz eines antiseptischen Mittels verbot sich schon deshalb, weil solche Mittel dann auch in der Gärungsküpe entwicklungshemmend wirken; der Zusatz von Alkalihydrat oder Kalk, ähnlich wie es die britische Patentschrift 3108/04 für Indigo vorschlägt, konnte hier nur einen vorübergehenden Erfolg haben, da beim Stehen des Indigweißproduktes an der Luft das Alkali verschwindet und die Fäulnis und Gärung dann doch vor sich geht.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, wenn Indigweiß mit genügend konzentrierter Melasse imprägniert wird, nicht nur gegen die oxydative Wirkung der Luft beständige, sondern auch gegen Fäulnis und Gärung haltbare Produkte erhalten werden. Der Grund wurde darin gefunden, daß einerseits technisches Indigweiß, Bromindigweiß, Tolyindigweiß usw. abweichend von Indigo schwach antiseptische Eigenschaften aufweisen, andererseits die Melasse bei höherer Konzentration infolge des Zucker- und vor allem hohen Gehaltes an Salzen eine konservierende Wirkung ausüben.

Es gelingt auf diese Weise leicht 30 pCt, 40 pCt, 50 pCt und mehr Indigweiß enthaltende Pasten zu erhalten, welche einfach in Fässern verpackt werden können und auch nach Anbruch nur lose verschlossen intakt bleiben. Überraschend ist ferner, daß diese so konzentrierten, in sich dichten Produkte außerordentlich leicht anteigbar sind, und daß sie nicht eintrocknen, was beides wiederum mit dem hohen Gehalt an wasseranziehenden Salzen und an wasseranziehenden, zerfließlichen organischen Substanzen zusammenhängt. Man kann den Wassergehalt der Produkte sogar so weit herabmindern, daß nicht mehr Pasten, sondern feste Körper (Stückchen, Pulver usw.) erhalten werden, und doch sind diese Produkte noch gut anteigbar unter Beibehaltung der sonstigen günstigen Eigenschaften.

Der Gesamteffekt, welcher auf diese, das Kilogramm Indigweiß nur um wenige Pfennige verteuernde Weise erreicht wird, ist ein geradezu auffälliger, die so hergestellten Produkte entsprechen allen oben gekennzeichneten Anforderungen in vollkommener Weise.

Die Ausführung des Verfahrens zur Herstellung von haltbaren Indigweißpräparaten kann in verschiedener Weise geschehen, auch je nach der gewünschten Beschaffenheit des Produktes abgeändert werden; so kann man z. B. Indigweißpreßkuchen direkt mit Melasse oder Sirup vermischen und zweckmäßig im Vakuum oder mittelst eines sonstigen geeigneten Apparates einen Teil des im Preßkuchen befindlichen Wassers abdestillieren, bis man das Präparat von der gewünschten Be-

schaffenheit: pastenförmig, halbfest oder ganz fest, erhält; oder aber man preßt das feuchte Indigweiß hydraulisch und rührt dann in der Knetmaschine mit so viel Melasse an, daß eine handliche Paste entsteht, oder man wäscht Indigweißpreßkuchen mit Melasse aus und verrührt das melassehaltige Indigweiß in sich oder mit mehr Melasse. Die Verhältnisse zwischen Melasse und Indigweiß können je nach der gewünschten Beschaffenheit des Produktes schwanken; dabei ist es aber im allgemeinen nicht ratsam, den Wassergehalt der Melasse, welche sich in dem Produkt befindet, allzusehr heraufgehen zu lassen, da bei zu starker Verdünnung mit Wasser das Präparat gegen Fäulnis und Schimmelbildung nicht mehr so gesichert ist.

Beispiel 1.

1000 Teile mittelst Zink und Bisulfit oder mittelst Hydrosulfit, oder elektrolytisch hergestelltes und bei etwa 200 Atmosphären hydraulisch gepreßtes Indigweiß (etwa 75 pCt Trockengehalt) werden mit z. B. 700 oder z. B. 400 Teilen dickflüssiger, gegebenenfalls noch weiter entwässerter Melasse oder Sirup, Invertzucker usw. in der Knetmaschine verrührt. Das teigige Produkt ist direkt verwendbar.

Beispiel 2.

Man verfährt wie in Beispiel 1 unter Ersatz des hydraulisch gepreßten Indigweißes

durch Indigweißpaste und vermennt 280 kg Preßkuchen (= 80 Teile Indigweiß) mit z. B. 100 oder 80 oder 50 Teilen usw. Melasse und destilliert hieraus mittelst Vakuum etwa 100 bis 170 Teile Wasser ab, so daß man nach dem Eindampfen noch ein teigiges oder, bei weiterem Destillieren, schließlich ein festes Produkt erhält.

Selbstverständlich eignet sich das vorstehend für Indigweiß aus Indigo beschriebene Verfahren auch für die anderen Indigweißabkömmlinge, wie das Indigweiß z. B. aus den Tolyindigos, insbesondere o-Tolyindigo, oder z. B. aus den Halogenderivaten des Indigos und seiner Homologen.

Die vorstehend beschriebenen Produkte sind selbstverständlich auch in den chemischen Küpen verwendbar.

Patent-Anspruch:

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

No. 193290. (C. 14831.) Kl. 12q.
LEOPOLD CASSELLA & CO., G. M. B. H. IN FRANKFURT A/M.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalizylsäure (SH:COOH = 1:2).

Zusatz zum Patente 189200 vom 29. Juni 1906.

Vom 26. Juli 1906.

Ausgelegt den 7. März 1907. — Erteilt den 18. November 1907.

Durch Patent 189200 ist ein Verfahren zur Darstellung von Thiosalizylsäure



geschützt, welches darin besteht, daß o-Halogenbenzoesäuren mit Alkalisulhydraten auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Es wurde nun weiter gefunden, daß anstatt Alkalisulphhydrate mit gleich gutem Erfolge Alkalisulfide, z. B. Schwefelnatrium, benutzt werden können.

Beispiel:

In einem Autoklaven werden 200 kg kristallisiertes Schwefelnatrium geschmolzen und auf 125 bis 130° C eingedampft. Man rührt dann 50 kg o-chlorbenzoesaures Natrium ein, schließt den Autoklaven und erhitzt 6 bis 10 Stunden auf etwa 200° C. Die Isolierung geschieht durch Lösen des Autoklaveninhalts in heißem Wasser, Filtrieren und Ansäuern des Filtrats mit verdünnten Mineralsäuren. Man erhält so ein Gemisch von Thiosalizylsäure und Dithiosalizylsäure, in welchem der

Gehalt an Thioalizylsäure bei weitem überwiegt. Zur völligen Reindarstellung führt man zweckmäßig die im Gemisch enthaltene Dithioalizylsäure durch Reduktion nach bekannten Methoden, z. B. mit Zink und Salzsäure, ebenfalls in die Merkaptanverbindung über.

Ein geringer Zusatz von metallischem Kupfer oder Kupfersalzen zur Schmelze befördert die Reaktion.

Patent-Anspruch:

Abänderung des durch Patent 189200 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thioalizylsäure



darin bestehend, daß an Stelle der dort benutzten Alkalisulfhydrate hier Alkalisulfide verwendet werden.

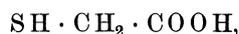
No. 194040.*) (K. 29850.) KL. 12 o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren.

Vom 1. Juli 1905.

Ausgelegt den 9. Juli 1906. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

Versetzt man eine neutrale oder essigsaure Lösung von Diazobenzolchlorid oder einem anderen löslichen Benzoldiazoniumsalz mit einer wäßrigen Lösung von Thioglykolsäure



so scheidet sich ein in Wasser fast unlöslicher kristallinischer Niederschlag aus, dem nach Analyse und Eigenschaften die Zusammensetzung



zukommt. Die Verbindung löst sich in verdünnten Alkalien fast farblos, doch tritt hierbei schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Ligroin) erhält man sie in fast farblosen Nadeln, die bei schnellem Erhitzen schwach verpuffen, bei langsamen Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln Stickstoff entwickeln und in die Phenylthioglykolsäure



übergehen.

Wie das Diazobenzolchlorid verhalten sich auch die aus substituierten Anilinen, deren Homologen usw. darstellbaren Diazoniumverbindungen, welche sämtlich mit Thioglykolsäure gut charakterisierte stickstoffhaltige Verbindungen eingehen. Beim Erhitzen verlieren diese Stickstoff und gehen in die entsprechenden Arylthioglykolsäuren über. Da diese Reaktionen glatt verlaufen, die Thioglykoldiazoverbindungen ferner nicht isoliert zu werden brauchen, sondern nach ihrer Bildung direkt durch Er-

hitzen weiter zersetzt werden können, ergibt sich aus diesem Verhalten ein bequemes Verfahren zur Darstellung von zahlreichen Arylthioglykolsäuren, von welchen bisher nur sehr wenige nach wesentlich umständlicheren Methoden dargestellt und untersucht wurden. Das hier beschriebene Verfahren verläuft glatter als das aus den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft Bd. 17, S. 2075 ff. bekannte, nach welchem zur Herstellung der Alkylarylsulfide die Reaktionsprodukte von Diazoverbindungen mit Merkaptanen zersetzt werden.

Zur Erläuterung des Verfahrens mögen folgende Beispiele dienen:

1. Eine aus 9,3 kg Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazobenzolchloridlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 10 kg Thioglykolsäure eingetragen. Es scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der beim allmählichen Erwärmen der Reaktionsmasse bis zum Kochen unter Stickstoffentwicklung in die Phenylthioglykolsäure übergeht. Nach einiger Zeit hat sie sich zum größten Teil in kristallinischer Form abgeschieden. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man den bei der Einwirkung des Diazobenzolchlorids auf die Thioglykolsäure erhaltenen Niederschlag abfiltriert und ihn dann in wäßriger Suspension oder besser in einem wasserfreien Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel behufs Überführung in die Phenylthioglykolsäure erhitzt.

2. Eine aus 17,2 kg p-Bromanilin in üblicher Weise hergestellte Lösung von p-Brombenzoldiazoniumchlorid in 350 l Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 10 kg Thioglykolsäure in 100 l Wasser eingetragen. Es entsteht ein in Wasser fast unlöslicher kristallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen bis zum Kochen unter leb-

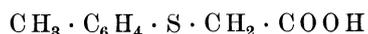
*) S. 475.

hafter Stickstoffentwicklung zum großen Teil wieder in Lösung geht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln einer neuen Verbindung aus, die bei 117° schmelzen und die Zusammensetzung



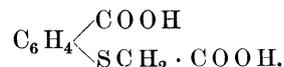
besitzen.

3. Eine aus 10,7 kg p-Toluidin hergestellte Lösung von Diazotoluolchlorid wird unter Umrühren in eine wäßrige Lösung von 10 kg Thioglykolsäure eingetragen, der sofort entstehende kristallinische Niederschlag abfiltriert, abgepreßt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er kristallisiert aus Äther oder Benzol und Ligroin in langen Nadeln. Beim Erhitzen der Verbindung mit der 5 bis 10 fachen Menge Ligroin beginnt bei 60 bis 70° eine lebhafte Stickstoffentwicklung, nach deren Beendigung vollständige Lösung eingetreten ist. Die gebildete p-Tolythioglykolsäure



kann der Ligroinlösung durch Schütteln mit verdünnten Alkalien entzogen oder durch Abdestillieren des Ligroins gewonnen werden. Die noch nicht beschriebene Verbindung kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 93°.

4. Die aus 13,7 kg Anthranilsäure in der üblichen Weise hergestellte Diazoverbindung läßt man in eine Lösung von 10 kg Thioglykolsäure einlaufen. Das Reaktionsprodukt wird nun ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag allmählich angewärmt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung die Phenylthioglykolorthokarbonsäure bildet



Sie scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsmasse als weiße Kristallmasse ab. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man den bei der Einwirkung der Diazokarbonsäure auf die Thioglykolsäure erhaltenen Niederschlag filtriert, hierauf in Wasser suspendiert und durch Erwärmen auf 70 bis 80° zersetzt.

5. Die aus 14,3 kg α -Naphthylamin erhaltene Lösung von α -Diazonaphthalin läßt man in eine Lösung von 10 kg Thioglykolsäure einlaufen. Ohne Rücksicht auf das sich abscheidende Kombinationsprodukt wird die Reaktionsmasse allmählich angewärmt. Unter Stickstoffentwicklung tritt Lösung ein und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten die α -Naphthylthioglykolsäure



in weißen Kristallnadelchen ab.

In ganz analoger Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung von β -Diazonaphthalin.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Verbindungen sollen sowohl als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Farbstoffen als auch für die Herstellung von pharmazeutischen Produkten Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Arylthioglykolsäuren, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen auf die Thioglykolsäure einwirken läßt und die hierbei entstandenen Reaktionsprodukte entweder in der Reaktionsmasse selbst oder nach vorhergegangener Isolierung erhitzt, mit oder ohne Verwendung eines Lösungs- bzw. Verdünnungsmittels.

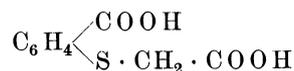
No. 192075.*) (F. 20170.) Kl. 12o. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure (Thioindoxylkarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl).

Vom 9. Mai 1905.

Ausgelegt den 11. Februar 1907. — Erteilt den 14. Oktober 1907.

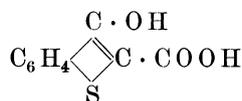
Durch die Einwirkung von Chloressigsäure auf Thiosalizylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{SH} \end{cases}$ entsteht die Thioglykol-o-karbonsäure, welcher folgende Zusammensetzung zukommt:



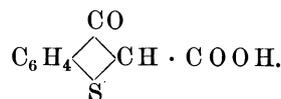
Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslich und kristallisiert

*) S. 480.

aus der Lösung in gelblich weißen Kriställchen, die bei 213° schmelzen. In Alkohol und Aceton ist die neue Verbindung leicht, in Benzol und Ligroin schwieriger löslich. Durch Abspaltung von 1 Molekul Wasser, z. B. in der Alkalischemelze, geht die Phenylthioglykol-o-karbonsäure in ein wasserärmeres Produkt über, dessen Zusammensetzung vermutlich durch folgende Formel wiedergegeben wird:



oder:



Die Verbindung — sie sei 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure oder Thioindoxylkarbonsäure genannt — spaltet leicht Kohlensäure ab und geht in die Verbindung:



über, welche, entsprechend obiger Nomenklatur, als 3th-Oxy(1)ionaphthen oder Thioindoxyl bezeichnet werden kann.

Die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure ist in kaltem Wasser schwer, in Alkalien leicht unter Bildung der Alkalisalze löslich; die Salze sind aussalzbar, Säuren fallen aus ihnen die Karbonsäure wieder aus. Sowohl die freie Säure als auch ihre Salze färben sich an der Luft ganz allmählich und nehmen eine rosa bis rote Farbe an. Kocht man eine wäßrige Suspension der Säure auf, so wird Kohlensäure abgespalten, was namentlich bei Mitwirkung von Säuren sehr leicht vor sich geht. Aber auch beim Erhitzen für sich spaltet die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure Kohlensäure ab und bildet das 3-Oxy(1)thionaphthen. Aus diesem Grunde entsteht das 3-Oxy(1)thionaphthen in gewissen Mengen als Nebenprodukt auch schon bei der Darstellung der Karbonsäure. Kocht man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure mit Wasser auf und leitet durch die kochende Masse einen Dampfstrom, so entweicht unter Kohlensäureabspaltung das flüchtige 3-Oxy(1)thionaphthen in farblosen Öltröpfchen und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Kristallmasse, die einen naphtholähnlichen Geruch besitzt und sich an der Luft allmählich rot färbt.

Beispiel:

15,4 kg Thioisalizylsäure werden unter Zusatz von 24 kg Natronlauge 40° Bé in

Wasser gelöst, mit der aus 9,5 kg Chloressigsäure und der erforderlichen Menge Soda hergestellten Lösung des Natriumsalzes versetzt und gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Säuren fällt die Thioglykol-o-karbonsäure in weißen Kristallen aus, die abfiltriert, gewaschen, gepreßt und getrocknet werden.

20 kg Phenylthioglykol-o-karbonsäure werden mit wenig Wasser angerührt und bei etwa 100° in ein Gemisch aus 100 kg Ätznatron und 20 l Wasser eingetragen. Man erhitzt nun auf 170 bis 200° und hält bei dieser Temperatur noch etwa eine Stunde. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser gelöst bzw. verdünnt und unter Vermeidung stärkerer Erwärmung angesäuert. Die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure scheidet sich dabei ab; sie wird filtriert und gepreßt.

Wird die angesäuerte Masse erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, so ist die Karbonsäure in das 3-Oxy(1)thionaphthen übergegangen, welches sich beim Erkalten als kristallinische Masse abscheidet und in der üblichen Weise isoliert werden kann.

Verwendet man in diesem Beispiel statt Ätznatron Ätzalkali, so geht die Wasserabspaltung schon bei niedriger Temperatur und leichter vor sich.

In dem angegebenen Beispiel kann die Thioglykol-o-karbonsäure durch deren Ester ersetzt werden, welche entweder durch Esterifizieren des Glyzins in der üblichen Weise oder durch Einwirkung von Chloressigsäure bzw. Chloressigsäureester auf die Ester der Thioisalizylsäure gewonnen werden können; anstatt Wasser kann Alkohol als Verdünnungsmittel angewendet werden, oder die Kondensation auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischem Natron auf die Ester der Phenylthioglykolkarbonsäure vollzogen werden.

In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung von Sulfosäuren der Thioglykol-o-karbonsäure, wie sie beispielsweise aus den Sulfoanthranilsäuren durch Einwirkung von Thioglykolsäure auf die entsprechenden Diazoverbindungen erhalten werden können. Der hierbei entstehende Farbstoff ist wasserlöslich.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure (Thioindoxylkarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl), darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thioisalizylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$

- erhältliche Thioglykol-o-karbonsäure mit Alkalien verschmilzt.
2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, darin bestehend, daß man, zwecks ausschließlicher Gewinnung des 3-Oxy(1)thionaphthens, aus der gemäß Anspruch 1 erhaltenen alkalischen Lösung die 3-Oxy-
- (1)thionaphthen-2-karbonsäure abscheidet und sie in wäßriger Lösung oder Suspension erhitzt.
3. Ersatz der Thiosalizylsäure und der Chloressigsäure bezw. einer der beiden in dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 durch ihre Alkylester.

No. 194237.*) (K. 31031.) KL. 22 e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

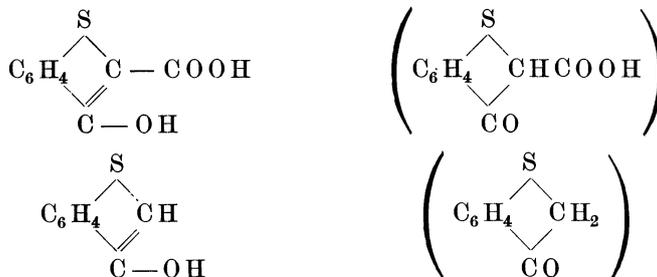
Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes.

Vom 9. Mai 1905.

Ausgelegt den 25. Februar 1907. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thiosalizylsäure erhält man die Phenylthioglykol-o-karbonsäure, welche beim Behandeln mit Kondensationsmitteln oder durch einfaches Erhitzen mit oder ohne Anwendung

von Verdünnungsmitteln in die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure bezw. in das 3-Oxy(1)thionaphthen übergeht. Diese beiden Verbindungen, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



gehen nun bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit großer Leichtigkeit in einen roten schwefelhaltigen Farbstoff über. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln schwierig löslich, in Chloroform löst es sich mit roter Farbe und prachtvoll gelber Fluoreszenz, beim Erhitzen sublimiert er unzersetzt in bronzeglänzenden Nadeln. Beim Behandeln mit zweckentsprechenden Reduktionsmitteln geht er nahezu farblos in Lösung und scheidet sich aus der Lösung beim Zutritt von Luft wieder ab.

Beispiel 1.

Die aus 20 kg Phenylthioglykol-o-karbonsäure durch Verschmelzen mit etwa der fünffachen Menge Ätznatron erhaltene Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, ein Teil des Ätznatrons durch Zusatz von Säuren abgesättigt und alsdann eine Lösung von rotem Blutlaugensalz zugesetzt, solange noch ein roter Niederschlag entsteht. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird filtriert und der Filtrerrückstand ausgewaschen; er kann entweder

als Paste oder nach dem Trocknen als Pulver verwendet werden.

Man kann auch in der Weise verfahren, daß man aus der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure vorerst durch Aufkochen mit verdünnten Säuren die Kohlensäure abspaltet, also das 3-Oxy(1)thionaphthen herstellt und dieses alsdann in den Farbstoff durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln überführt.

Beispiel 2.

19,4 kg 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure werden in Wasser unter Zusatz von 100 kg Natronlauge 40° Bè. gelöst. Zur Lösung fügt man eine Eisenchloridlösung hinzu, welche 37 kg Eisenchlorid (Fe₂Cl₆) enthält. Man erwärmt nun und läßt alsdann langsam unter Rühren Salzsäure zulaufen, bis die Masse deutlich mineralsauer ist. Unter Kohlensäureentwicklung erfolgt die Abscheidung des roten Farbstoffes in kristallinischer Form. Man filtriert und wäscht gut aus. Das Filtrat

*) S. 488.

enthält keine 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure bezw. kein 3-Oxy(1)thionaphthen.

Beispiel 3.

19,4 kg 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure werden in Wasser unter Zusatz von etwa 25 kg Natronlauge 40° Bé. gelöst. Die Lösung versetzt man mit einer Kaliumbichromatlösung, welche etwa 9,3 kg $K_2Cr_2O_7$ enthält. Man erwärmt nun und läßt hierauf unter Rühren Salzsäure bis zur deutlich mineral-sauren Reaktion zulaufen. Unter Kohlen-säureabspaltung tritt auch hier die Ab-scheidung des roten schwefelhaltigen Farb-stoffes ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben.

An Stelle der isolierten Karbonsäure kann man auch eine entsprechende Menge des bei ihrer Darstellung erhaltenen rohen Reaktions-gemisches nehmen.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Oxy-dation, wenn man an Stelle der 3-Oxy(1)thio-naphthen-2-karbonsäure das aus ihr durch Abspaltung der Kohlensäure erhaltene 3-Oxy-(1)thionaphthen benutzt. In diesem Falle ist nur beim Ansäuern nach dem Zusatz des Oxy-dationsmittels ein Aufschäumen nicht mehr zu beobachten.

Beispiel 4.

75 kg einer Paste von 20 pCt Gehalt an 3-Oxy(1)thionaphthen werden in 200 l Wasser unter Zusatz von etwa 12 kg Natron-lauge 40° Bé. gelöst. Man versetzt nun mit einer Kaliumbichromatlösung, welche ungefähr 10 kg $K_2Cr_2O_7$ enthält, und erwärmt. Unter Rühren läßt man nun Salzsäure bis zur deut-lich mineral-sauren Reaktion zulaufen. Der Farb-stoff scheidet sich dabei in kristallinischer Form aus. Die Isolierung erfolgt in der üblichen Weise.

Beispiel 5.

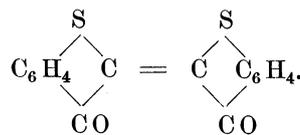
Zu einer wie bei Beispiel 4 bereiteten Lösung des 3-Oxy(1)thionaphthens läßt man eine Eisenchloridlösung zulaufen, welche etwa

40 kg Eisenchlorid ($F_2 Cl_6$) enthält. Man wärmt an und versetzt mit Mineralsäure. Der Farbstoff scheidet sich dabei vollständig ab, er wird filtriert und ausgewaschen.

Beispiel 6.

75 kg einer Paste von 20 pCt Gehalt an 3-Oxy(1)thionaphthen werden in 200 l Wasser eingetragen und mit 15 kg Natron-lauge 40 Bé. versetzt. Man leitet nun so lange einen Luftstrom durch, bis noch Abscheidung des roten Farbstoffes erfolgt. Hierauf wird filtriert und gewaschen.

Verwendet man an Stelle der 3-Oxy(1)thio-naphthen-2-karbonsäure bezw. des 3-Oxy(1)thio-naphthens ihre Sulfosäuren, so erhält man bei der Oxydation einen wasserlöslichen Farb-stoff. Man kann diesen aber auch in der Weise herstellen, daß man den getrockneten Farbstoff mit sulfierenden Mitteln behandelt. Die Sulfierungsmethode schließt sich eng an die Darstellung der Indigosulfosäure an; über-haupt erinnert der neue Farbstoff in seinen Eigenschaften an den Indigo, mit dem er auch in seiner Zusammensetzung eine gewisse Ähnlich-keit zeigt. Sie wird vermutlich durch folgende Formel wiedergegeben:



Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure bezw. das 3-Oxy(1)thionaphthen mit Oxydations-mitteln behandelt.
2. Darstellung von Sulfosäuren des nach An-spruch 1 erhältlichen Farbstoffes entweder durch Verwendung von Sulfosäuren der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure bezw. des 3-Oxy(1)thionaphthens oder durch Be-handeln des nach Anspruch 1 erhältlichen Farbstoffes mit sulfierenden Mitteln.

No. 194254.*) (K. 30974.) KL. 22 e. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Herstellung eines roten schwefelhaltigen Farbstoffes.

Zusatz zum Patente 194237 vom 9. Mai 1905.

Vom 23. Dezember 1905.

Ausgelegt den 7. März 1907. — Erteilt den 23. Dezember 1907.

Die Phenylthioglykol-o-karbonsäure geht durch Wasser- bzw. durch Wasser- und Kohlen- säureabspaltung in die 3-Oxy(1)thionaphthen-2- karbonsäure bzw. das 3-Oxy(1)thionaphthen selbst über. Durch Einwirkung oxydierender Mittel entsteht aus den Thionaphthenderivaten ein roter schwefelhaltiger Farbstoff.

Es wurde nun gefunden, daß sogar Schwefel die Oxydation bewirkt. Die Reaktion wird vorteilhaft in Gegenwart von Alkalien ausgeführt, wobei naturgemäß Alkalisulfide sich bilden. Es gelingt trotzdem, die Thionaphthen- derivate vollständig in den Farbstoff überzu- führen, was bei der anerkannten Reduktions- wirkung der Sulfide nicht vorherzusehen war.

Beispiel 1.

19 kg 3-Oxy(1)thionaphthen-2-karbonsäure werden in etwa 50 kg Natronlauge von 40° Bé. und Wasser gelöst und mit 16 kg Schwefel, vorteilhaft in Form von Schwefelmilch, versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch, es färbt sich nach kurzer Zeit rot, wobei sich der gebildete Farbstoff abscheidet. Sobald die Oxydation be- endet ist, filtriert man und wäscht aus.

Falls bei der Ausführung des Verfahrens sich in dem Filtrate des Farbstoffs etwas von seiner Leukoverbindung befinden sollte, so kann sie isoliert oder in der üblichen Weise oxydiert werden.

In dem Beispiel kann die 3-Oxy(1)thio- naphthen-2-karbonsäure durch die äquivalente Menge 3-Oxy(1)thionaphthen ersetzt werden.

Beispiel 2.

15 kg 3-Oxy(1)thionaphthen werden mit 5 kg Schwefel innig gemischt und allmählich erhitzt. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung geht das 3-Oxy(1)thionaphthen in den roten schwefelhaltigen Farbstoff über.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des durch Patent 194237 geschützten Verfahrens zur Herstellung eines roten Farbstoffs aus 3-Oxy(1)thionaphthen-2- karbonsäure bzw. 3-Oxy(1)thionaphthen, da- durch gekennzeichnet, daß man als Oxydations- mittel Schwefel verwendet.

No. 190292.*) (G. 23028.) KL. 22 e. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE
IN BASEL.

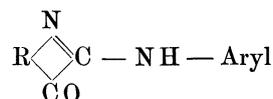
Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauer Küpenfarbstoffe aus Salizylthioessigsäure bzw. 3-Oxy (1) thionaphthen.

Zusatz zum Patente 187586 vom 5. November 1905.

Vom 10. Mai 1906.

Ausgelegt den 29. November 1906. — Erteilt den 9. September 1907.

In der britischen Patentschrift 10405 vom Jahre 1906 wurde die Darstellung roter Küpen- farbstoffe beschrieben, darin bestehend, daß Salizylthioessigsäure (Phenylthioglykol-o- karbonsäure) mit Nitrobenzol in Gegenwart von Isatin oder dessen Homologen erhitzt wird. Es wurde nun weiter gefunden, daß man zu violetten bis blauen Küpenfarbstoffen gelangt, wenn man die vom Isatin bzw. dessen Homologen ab- geleiteten α -Arylide der allgemeinen Formel



mit Salizylthioessigsäure oder 3-Oxy(1)thio- naphthen durch Erhitzen mit aromatischen Nitro- kohlenwasserstoffen oder Essigsäureanhydrid kondensiert.

Die Darstellung dieser neuen Farbstoffe wird durch folgende Beispiele erläutert:

*) S. 483.

Beispiel 1.

3 Teile Salizylthioessigsäure, 2,5 Teile α -Isatinanilid und 25 bis 30 Teile Essigsäureanhydrid werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung schön blauviolett unter gleichzeitiger Ausscheidung des Kondensationsproduktes. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, filtriert, wäscht mit Alkohol nach und trocknet. Man erhält den Farbstoff in dieser Weise direkt rein in Form glänzender, blauvioletter verfilzter Nadelchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grünstichig blauer Farbe; beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fällt der Farbstoff wieder in Form dunkelviolettblauer Flocken unverändert aus. In Benzol ist er in der Wärme leicht löslich mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluoreszenz. Beim Küpen mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit entsteht eine hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle in violettblauen Nuancen angefärbt wird. Behufs glatter Küpung wird der Farbstoff zweckmäßig in möglichst fein verteilter Form verwendet, z. B. als Pasta, wie solche durch Lösen der kristallisierten Farbstoffe in konzentrierter Schwefelsäure und Wiederfällen mit Wasser oder durch Einleiten von Luft in dessen alkalische Küpe und Filtration des flockig abgeschiedenen Produkts erhalten werden kann.

Beispiel 2.

2 Teile 3-Oxy(1)thionaphthen, 3 Teile α -Isatinanilid und 30 Teile Essigsäureanhydrid werden während 2 bis 3 Stunden im Ölbad unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der auskristallisierte Farbstoff abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er bildet violettrote Kriställchen,

welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen. Die Lösung in Benzol ist violettrot und zeigt ziemlich intensive gelbrote Fluoreszenz. Ungebeizte Baumwolle wird aus alkalischer Hydrosulfitküpe in rotvioletten Tönen von bemerkenswerter Echtheit angefärbt.

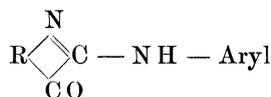
Beispiel 3.

2 Teile 3-Oxy(1)thionaphthen, 1,5 Teile α -Isatinanilid und 20 Teile Nitrobenzol werden während 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 225 bis 228° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse wird der auskristallisierte Farbstoff abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus alkalischer Küpe in blauvioletten Nuancen.

In analoger Weise erfolgt die Darstellung der Farbstoffe unter Verwendung anderer α -Isatinarylide, wie z. B. α -Isatin-o-Tolidid, α - und β -Naphthylisatinaryliden usw.

Patent-Anspruch:

Weitere Ausbildung des durch Patent 187586 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß zwecks Gewinnung rotvioletter bis blauer Farbstoffe an Stelle von Salizylthioessigsäure bzw. 3-Oxy(1)thionaphthen ein Gemenge dieser Stoffe mit α -Isatinaryliden der allgemeinen Formel



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

No. 190293. (G. 23348.) KL. 22 e. GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Küpenfarbstoffes.

Zusatz zum Patente 187586 vom 5. November 1905.*)

Vom 17. Juli 1906.

Ausgelegt den 3. Dezember 1906. — Erteilt den 9. September 1907.

In der Patentschrift 190292 ist ein Verfahren zur Darstellung rotvioletter bis blauvioletter Küpenfarbstoffe beschrieben, darin

bestehend, daß 3-Oxy(1)thionaphthen bzw. Salizylthioessigsäure (Phenylthioglykol-o-karbonsäure) mit α -Isatinanilid oder dessen Homo-

*) Früheres Zusatzpatent 190292.

logen kondensiert wird. Es wurde nun weiter gefunden, daß man zu einem ebenfalls violetten Küpenfarbstoff gelangt durch Kondensation von 3-Oxy(1)thionaphthen mit dem im D. R. P. 131934 beschriebenen α -Thioisatin



Die Farbstoffbildung erfolgt unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

Das Verfahren zur Darstellung dieses neuen Küpenfarbstoffs wird durch folgendes Beispiel erläutert:

In eine warme Lösung von 15 Teilen 3-Oxy(1)thionaphthen in 200 bis 300 Teilen Alkohol trägt man das aus 11 Teilen α -Isatinanilid gemäß Verfahren der Patentschrift 131934 erhaltene α -Thioisatin in noch feuchtem Zustande ein und erhitzt unter Rückfluß während 2 bis 3 Stunden zum Kochen, wobei beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff entweichen und die Lösung sich schön violett färbt unter gleichzeitiger Ausscheidung von violetten glänzenden Kriställchen. Man läßt hierauf erkalten, filtriert den in kristallisierter Form abgeschiedenen Farbstoff ab und trocknet. Das so erhaltene Produkt ist noch durch geringe Mengen Indigo verunreinigt, von welchem es

durch Umkristallisieren aus Benzol, worin das neue Kondensationsprodukt leicht löslich ist, getrennt wird. Der in dieser Weise gereinigte Farbstoff bildet ein schön violettes Kristallpulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser fällt der Farbstoff unverändert in Form violetter Flocken wieder aus. In heißem Alkohol löst er sich leicht mit blauvioletter Farbe, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Benzol mit rotvioletter Farbe und gelbbrauner Fluoreszenz. Beim Behandeln mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie z. B. Natronlauge und Natriumhydrosulfit, liefert der Farbstoff eine blaue, hellgelb gefärbte Küpe, aus welcher ungebeizte Baumwolle sehr egal in lebhaften violetten Nuancen angefärbt wird. Die so erhaltenen Färbungen besitzen hervorragende Echtheitseigenschaften.

Patent-Anspruch:

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

No. 190693. (K. 28082.) KL. 22 a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe.

Zusatz zum Patente 188645 vom 31. August 1904.

Vom 23. September 1904.

Ausgelegt den 24. Dezember 1906. — Erteilt den 16. September 1907.

Im weiteren Verfolge der durch Patent 188 645 geschützten Erfindung wurde gefunden, daß sich die Diazoverbindungen der 1·2-Aminonaphtholsulfosäuren unter den dort gekennzeichneten Arbeitsbedingungen (Anwendung starker Konzentration beim Diazotieren und Kombinieren) nicht nur mit β -Naphthol, sondern auch mit den anderen üblichen Farbstoffkomponenten, z. B. Naphtholsulfosäuren, 1·5-, 1·6-Dioxynaphthalin, Dioxynaphthalinsulfosäuren, zu neuen Farbstoffen vereinigen lassen. Da sie als o-Oxyazoverbindungen nur als Beizenfarbstoffe in Betracht kommen, so ist von der Verwendung zu weitgehend sulfierter Komponenten im allgemeinen abzusehen, da sonst zu leicht lösliche Farbstoffe erhalten werden, deren Abscheidung auch an sich Schwierigkeiten bietet.

Friedlaender. VIII.

Es wurde ferner gefunden, daß sich auch die 2-Amino-1-naphtholmono- bzw. disulfosäuren unter den gleichen Bedingungen zur Darstellung von Monoazofarbstoffen eignen; auch hier können, wenn sowohl die in Gegenwart von Essigsäure ausgeführte Diazotierung als auch die daran sich anschließende Kombination in sehr starker Konzentration vorgenommen wird, zur Kombination sowohl β -Naphthol als auch die Dioxynaphthaline und deren Sulfosäuren verwendet werden.

Die aus den 1-Amino-2-naphthol- und aus den 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren dargestellten Farbstoffe zeigen in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung. Die in saurem Bade auf Wolle erzeugten Nuancen schwanken von Bordeauxrot bis Violett. Durch eine nachträgliche Behandlung auf der Faser mit

Chromaten gehen sie in ein Violett- bis Grün-schwarz über, durch eine Nachbehandlung mit Kupfersalzen in ein Blaurot bis Tiefblau. Bemerkenswert sind die hervorragenden Echtheitseigenschaften der so erzielten Färbungen; sie widerstehen einer sehr schweren Wäsche und Walke, sie sind pottingecht und hervorragend lichtecht.

Von anderen Verfahren zur Darstellung von o-Oxyazofarbstoffen der Naphthalinreihe unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß die Diazotierung der Aminonaphtholsulfosäuren in der üblichen Weise vorgenommen wird. Die Neuerung besteht in dieser Beziehung nur in der Anwendung einer besonders starken Konzentration. Dadurch, daß diese Operation und die daran sich anreihende Kuppelung in möglichster Konzentration ausgeführt wird, gelingt es aber, die Farbstoffe in guter Ausbeute zu erhalten. Daß dieses Resultat sich mit so einfachen Mitteln werde erreichen lassen, war nicht vorherzusehen und bietet angesichts der Angaben in Patentschrift 155 083 und der bekannten Umwege zur Darstellung der gleichen Farbstoffe ein unerwartetes Resultat (Patentschrift 145 906).

Beispiele:

1. Farbstoffe aus den 1-Amino-2-naphtholsulfosäuren.

Zu der nach dem Beispiel des Hauptpatents erhaltenen Diazoverbindung der 1·2-Aminonaphthol-6-sulfosäure läßt man, nachdem sie durch Soda alkalisch gemacht worden ist, eine sehr konzentrierte 50° warme Lösung von 26 kg 1·5-naphtholsulfosaurem Natron zulaufen. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch dann auf 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gehalten. Hierauf wird angesäuert und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Wolle in saurem Bade in bordeauxroter Nuance an, die durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein Violettschwarz übergeht. Ersetzt man in diesem Beispiel die 1·5-Naphtholsulfosäure durch die äquivalenten Mengen 1·8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erzielt man einen Farbstoff, der Wolle direkt in violetter Nuance färbt, die durch eine Nachbehandlung mit Bichromat in ein Blauschwarz übergeht. Der in der gleichen Weise unter Zuhilfenahme von 1·5-Dioxynaphthalin gewonnene Farbstoff färbt Wolle direkt bordeauxrot, bei Nach-

chromierung erzielt man ein grünstichiges Schwarz.

Ersetzt man die Aminonaphtholmonosulfosäure durch die 1·2-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure, so zeigen die entsprechenden Farbstoffe eine größere Löslichkeit und erzeugen im allgemeinen eine blauere Nuance.

2. Farbstoffe aus den 2-Amino-1-naphtholsulfosäuren.

12 kg 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure werden mit 30 l Wasser angerührt und mit der berechneten Menge Nitrit in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung versetzt. Man läßt alsdann bei 15° 20 kg Essigsäure zulaufen. Die fertig gebildete Diazoverbindung wird mit Soda schwach alkalisch gemacht und dann mit einer warmen (60°) konzentrierten β -Naphtholnatriumlösung, welche 7 kg β -Naphthol enthält, versetzt. Unter Rühren wird die Reaktionsmasse allmählich auf etwa 40° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gehalten, man läßt nun erkalten und filtriert den völlig abgeschiedenen Farbstoff, preßt ihn und trocknet. Er färbt Wolle in schwefelsaurem Bade bordeauxrot. Die Nuance geht durch Nachbehandlung mit Bichromat in ein Schwarz über. Die so erzielten Färbungen widerstehen einer starken Wäsche und Walke; sie sind sehr gut pottingecht und lichtecht.

Ersetzt man in dem Beispiel das β -Naphthol durch die Komponenten, die unter 1 aufgezählt sind, so erzielt man Farbstoffe von nahezu gleicher Nuance und gleichen Eigenschaften, wie dort abgegeben.

Patent-Anspruch:

Neuerung in dem Verfahren des Patents 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 konzentrierter Lösung in Gegenwart von Essigsäure diazotiert und hierauf mit sehr konzentrierten 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.

No. 195228. (K. 28436.) KL. 22a. KALLE & CO., AKTIEN-GESELLSCHAFT
IN BIEBRICH A/RH.

Verfahren zur Herstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen.

Vom 29. November 1904.

Ausgelegt den 22. November 1906. — Erteilt den 20. Januar 1908.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Darstellung von Orthooxymonoazofarbstoffen der Naphthalinreihe.

Es wurde gefunden, daß die bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf die o-Aminonaphthol-(1·2 oder 2·1)-sulfosäuren in Gegenwart von Zinkoxyd bezw. Zinkoxydhydrat und Zinksalzen, namentlich beim Erwärmen, glatt entstehenden Zinksalze der entsprechenden Diazoverbindungen sich nicht nur mit sehr gut kombinierbaren Substanzen, wie Resorzin, Dioxynaphthalinen, sondern auch mit träger wirkenden Verbindungen, wie z. B. β -Naphthol, Naphtholsulfosäuren, leicht zu Farbstoffen in ausgezeichneter Ausbeute vereinigen lassen. Dieses Resultat war nicht vorherzusehen. Die glatte Kupplung der in abgeschiedener Form erhaltenen Zinksalze der Diazokörper gegenüber der ungünstiger verlaufenden Kupplung der in konzentrierten Lösungen bereits verwendeten Natriumsalze ist überraschend, da sonst Reaktionen in Lösungen sich leichter vollziehen. Bei dem Verfahren entsteht der Hauptsache nach eine Zinkverbindung des entsprechenden Farbstoffes, welcher durch Säure entweder unmittelbar in der Reaktionslauge oder nach dem Abscheiden zersetzt und gegebenenfalls in der üblichen Weise in ein Natriumsalz übergeführt werden kann. Auch dieses Resultat ist überraschend. Bei dem Verfahren, nach welchem die unter Mitverwendung von Eisen- oder Kupfersalzen erhaltenen Diazoverbindungen verwendet werden, war es erforderlich, das Eisen oder Kupfer aus der Diazoverbindung zu eliminieren, weil sich das Metall aus dem Farbstoff nicht entfernen läßt. Bei dem nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Zinksalz des Farbstoffes läßt sich das Zink zwar gleichfalls nicht durch Alkalien, wohl aber gänzlich durch Behandeln mit Säuren beseitigen, wobei man die in Wasser leicht lösliche Farbstoffsäure erhält. Hätte sich im vorliegenden Fall auch durch Säuren das Zink nicht aus dem Farbstoff entfernen lassen, so wäre es erforderlich gewesen, die Diazoverbindung zinkfrei zu machen, was unter allen Umständen Verluste bedingt und das Verfahren ungünstig gestaltet.

Beispiel 1.

48 kg 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure 100prozentig werden in Form einer dicken Paste, wie sie durch Reduktion von 1-Nitroso-2-

naphthol mittelst Bisulfit und Salzsäure nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser erhalten wird, mit einer Lösung von 28 kg Zinkvitriol in 70 l Wasser, aus der zuvor ein Teil des Zinks mittelst 6 kg Ammoniakflüssigkeit von 25 pCt als Zinkoxydhydrat ausgefällt wurde, vermischt. Nach einigem Rühren wird eine Lösung von 14 kg Nitrit in Wasser, beispielsweise 60 l, hinzugegeben. Die Masse beginnt nun sich gelb zu färben, und es ist bald mittelst alkalischer Resorzinlösung die Anwesenheit reichlicher Mengen von Diazonaphtholsulfosäuren nachweisbar. Die Diazotierung wird durch 1 bis 2 stündiges Erwärmen auf höhere Temperatur, beispielsweise 40 bis 55°, zu Ende geführt. Hierbei geht die Aminonaphtholsulfosäure in Lösung, doch tritt im allgemeinen keine klare Lösung ein, da alsbald die Diazoverbindung sich abzuscheiden beginnt. Säuert man sodann eine Probe mit Essigsäure an, so tritt keine merkliche Entwicklung nitroser Gase mehr auf, und die Diazoverbindung scheidet sich, namentlich auf Zugabe von Kochsalz, als dicker Kristallbrei aus. Nachdem die Reaktionsmasse auf etwa 30° abgekühlt ist, läßt man 50 kg Essigsäure von 25 pCt zulaufen, macht alsdann mit 60 kg calcinierter Soda alkalisch und versetzt mit einer 60 bis 80° warmen gesättigten β -Naphtholnatriumlösung, entsprechend 30 kg β -Naphthol. Man erwärmt einige Zeit unter Rühren auf 40 bis 55° bezw. so lange, bis eine Probe mittelst Resorzin das Ende der Kombination anzeigt. Das Volumen der Kombinationsmasse beträgt schließlich beispielsweise 600 bis 700 l. Man verdünnt nun mit etwa 2000 l Kochsalzlösung und filtriert das so erhaltene, in Wasser mit roter Farbe lösliche Zinksalz des Farbstoffes ab.

Der Filtrerrückstand ergibt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Filtrieren, Auswaschen, Pressen und Trocknen die Farbstoffsäure, welche in Wasser mit blauroter Farbe, in verdünnter Sodalösung mit blauer Farbe löslich ist. Die direkte Färbung auf Wolle im sauren Bade ist ein trübes Blaurot, die nachchromierte Färbung ist rein blauschwarz und durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Die nachgekupferte Färbung stellt ein reines, sehr rotstichiges Violett vor.

Beispiel 2.

Führt man eine Diazotierung der 1·2-Aminonaphthol-4-sulfosäure nach der im vorigen

Beispiel gegebenen Methode aus, fügt nach dem Sodazusatz 60 kg 2·7-naphtholsulfosaures Natrium hinzu, erwärmt längere Zeit auf 50 bis 60° und treibt die Temperatur schließlich zum Kochen, so erhält man eine blaurote Lösung, aus der ein Teil der Zinkverbindung des Farbstoffes abgeschieden ist. Verdünnt man nun die beispielsweise 600 l messende Kombinationsflüssigkeit mit 1000 l Kochsalzlösung, säuert mit Salzsäure an, kocht auf, filtriert, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung, preßt und trocknet, so erhält man die Farbstoffsäure als dunkelbraunes Pulver, welches sich in Wasser blaurot, in verdünnter Sodalösung rein grünblau löst. Die direkte Färbung im sauren Bade ist blaurot, die nachchromierte Färbung ist dunkelblau, die nachgekupferte rein rotviolett. Die nachchromierte Färbung ist pottingecht.

Beispiel 3.

68,2 kg 1·2-Aminonaphthol-4·6-disulfosäure (100 prozentiges saures Natronsalz) werden in Form einer dicken Paste, wie sie durch Reduktion von 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure mittelst Bisulfit und Salzsäure nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Kochsalzlösung erhalten wird, mit einer Lösung von 60 kg Zinkvitriol in 90 l Wasser, aus der zuvor ein Teil des Zinks mittelst 12 kg Ammoniakflüssigkeit von 25 pCt als Zinkoxydhydrat ausgefällt wurde, gemischt. Nach kurzem Rühren tritt völlige Klärung ein. Es wird nun eine Lösung von 14 kg Nitrit in 80 l Wasser zugegeben. Die Diazotierung beginnt sofort, was durch Proben mittelst sodaalkalischer Resorzinlösung leicht nachweisbar ist, und wird durch 1 bis 2 stündiges Erwärmen auf 40 bis 50° beendet. Eine Probe zeigt sodann beim Ansäuern mit Essigsäure keine merkliche Entwicklung von nitrosen Gasen und ergibt nach dem Ansäuern und Aussalzen eine schön kristallinische Abscheidung der gelben Diazoverbindung. Die Diazolösung wird nun auf etwa 30° abgekühlt, mit verdünnter Essigsäure angesäuert, hierauf mit 50 kg calcinierter Soda versetzt und mit einer 60 bis 80° warmen, ge-

sättigten β -Naphtholnatriumlösung, entsprechend 30 kg β -Naphthol, versetzt. Man erwärmt nun unter Rühren auf 40 bis 50°, bis eine Probe mittelst Resorzin das Ende der Kombination anzeigt. Das Endvolumen beträgt beispielsweise 500 bis 700 l. Man verdünnt nun mit 1000 l gesättigter Kochsalzlösung, fügt Salzsäure im Überschuß hinzu, kocht auf, filtriert, wäscht, preßt und trocknet. Der Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar; er löst sich in Wasser mit blauroter, in verdünnter Sodalösung mit grünblauer Farbe. Die direkte Färbung auf Wolle ergibt ein trübes Rotviolett, die nachchromierte Färbung ein sehr reines, hervorragend echtes Blauschwarz. Die nachgekupferte Färbung ist rein Rotviolett.

Beispiel 4.

Zur Darstellung der Farbstoffes aus 1·2-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure und β -Naphthol wird nach der im vorigen Beispiel angegebenen Weise verfahren. Die Diazoverbindung scheidet sich dabei sehr bald in Form eines gelben, schleimigen Niederschlages ab. Die Kupplung mit β -Naphthol wird hier am besten so ausgeführt, daß man mehrere Stunden auf 50 bis 60° erwärmt und sodann die Temperatur allmählich bis zum Kochen treibt. Hierbei scheidet sich der rote Zinklack des Farbstoffes ab, den man isolieren und durch Kochen mit Salzsäure in die Farbstoffsäure überführen kann. Die Eigenschaften des so erhaltenen Farbstoffes sind denen des im letzten Beispiel beschriebenen sehr ähnlich.

In ähnlicher Weise erfolgt die Verarbeitung der 2·1-Aminonaphtholsulfosäuren.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Orthoxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von salpetrigsauren Salzen und Zinksalzen vorteilhaft in Gegenwart von Zinkoxyd bzw. Zinkoxydhydrat auf die Orthoaminonaphtholsulfosäuren erhaltliche Reaktionsprodukt auf Resorzin, Dioxynaphthaline, Naphthole oder Naphtholsulfosäuren einwirken läßt.

No. 185277. (B. 36645.) KL. 8m. BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK
IN LUDWIGSHAFEN A/RH.

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle.

Vom 12. März 1904.

Ausgelegt den 14. September 1905. — Erteilt den 15. April 1907.

Bekanntlich wird eine ganze Reihe von Farbstoffen aus der Klasse der Sulfosäuren alkylierter, benzylierter oder arylierter Rosaniline und Pararosaniline, im Handel ge-

wöhnlich als Säure- und Alkaliviolett bezeichnet, durch eine Nachbehandlung mit Chromaten bezw. Gemischen von Chromsalzen und Chromaten nicht zerstört, so daß die Möglichkeit bestand, sie gemeinsam mit Chromierfarbstoffen zur Herstellung nachchromierter Färbungen zu benutzen.

Eine derartige Verwendung geschah indessen stets nur zum Zweck einer geringen Veränderung bezw. Verbesserung der durch den Chromierfarbstoff für sich allein erzielten Nuance, und der Prozentsatz an Säure- bezw. Alkaliviolett war daher naturgemäß ein sehr geringer. Aber selbst hierbei macht sich die relativ geringe Lichtechtheit der genannten Triphenylmethanfarbstoffe sofort bemerkbar; die Lichtbeständigkeit der nuancierten Färbungen erleidet eine erhebliche Einbuße, indem der zugesetzte Nuancierfarbstoff verblaßt, während der den Hauptbestandteil bildende Chromierfarbstoff vom Licht nicht oder kaum verändert auf der Faser zurückbleibt. So ist z. B. die Färbung einer Mischung aus 2,5 Teilen Alizarinschwarz WX extra und 1,5 Teilen Alkaliviolett 4 B N, welche ein schönes Blau darstellt, nach 88 tägiger Belichtung durch Verschießen des letztgenannten Farbstoffs vollständig grau und unansehnlich geworden.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß Mischungen aus dem Farbstoff o-o-Diaminophenolsulfosäure und 2 Mol. β -Naphthol (Palatinchromschwarz F) (vergl. Patent 147880) und derartigen Säure- bezw. Alkaliviolette, deren Nuance durch Nachchromieren nicht beeinflusst wird, je nach den Mischungsverhältnissen blaue bis blauschwarze Töne zu liefern vermögen, welche, abgesehen davon, daß sie den hohen Anforderungen, die man an chromierte Färbungen in bezug auf Walk-, Wasch- und Säureechtheit heute zu stellen gewohnt ist, in jeder Beziehung genügen, eine den strengsten Anforderungen vollkommen entsprechende Lichtechtheit aufweisen, und zwar selbst dann, wenn die Beimengung von Säure- und Alkaliviolett — über den Begriff Nuancierfarbstoff weit hinausgehend — bis zu 50 pCt und mehr des benutzten Farbstoffgemisches ausmacht.

Eine Erklärung für diese höchst überraschende Erscheinung läßt sich um so weniger geben, als hier nicht etwa wie bei dem Ver-

fahren der Patentschrift 122686 die beiden zur Herstellung der Farbstoffmischungen verwendeten Komponenten nach verschiedenen Richtungen des Spektrums hin verschießen, sondern der eine Bestandteil (Palatinchromschwarz F) vom Licht überhaupt kaum verändert wird.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel erläutert.

Beispiel:

Man bestellt das Bad mit etwa 3000 l Wasser, entkalkt dieses mit $\frac{1}{2}$ bis 2 kg oxalsaurem Ammoniak, setzt die Farbstoffe (2,5 kg Palatinchromschwarz F und 1,5 kg Alkaliviolett 4 B N) gelöst nebst 20 kg Glaubersalz kristallisiert zu, geht mit 100 kg der zuvor genetzten Wolle ein, kocht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt, nachdem der größte Teil des Farbstoffs aufgezogen ist, 3 bis 5 kg Essigsäure auf ein- bis zweimal in Zwischenräumen von etwa $\frac{1}{4}$ Stunde zu und kocht nach dem letzten Zusatz noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde.

Ist sodann das Bad genügend hell ausgezogen, so gibt man etwa $1\frac{1}{2}$ kg chromsaurer Kali gelöst hinzu, kocht noch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde, verkühlt und spült.

An Stelle des im vorstehenden Beispiel verwendeten Alkaliviolett 4 B N können auch Alkaliviolett 6 B, Säureviolett 4 B L, 7 B, Säureviolett 4 B extra, Formylviolett S 4 B Casella Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung licht- und walkechter blauer bezw. blauschwarzer Färbungen auf Wolle, darin bestehend, daß man den Diazofarbstoff aus o-o-Diaminophenolsulfosäure und 2 Mol. β -Naphthol zusammen mit chrombestandigen Farbstoffen vom Typus der Alkali- und Säureviolette (Sulfosäuren alkylierter und benzylierter oder arylierter Rosaniline oder Pararosaniline) auffärbt und in üblicher Weise nachchromiert.

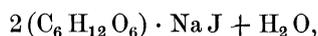
No. 196605. (W. 27400.) KL. 12 o. FIRMA JOHANN A. WÜLFING IN BERLIN.

Verfahren zur Herstellung einer kristallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glukose und Jodnatrium.

Vom 16. März 1907.

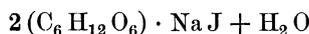
Ausgelegt den 9. Dezember 1907. — Erteilt den 2. März 1908.

Die Literaturangaben über Verbindungen der Glukose mit Jodalkalien stehen zueinander in Widerspruch. So soll nach Maumené (vergl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage, 1904, S. 550) Jodnatrium keine Verbindung mit der Glukose geben, und 1 Teil Jodnatrium soll 100 000 Teile Glukose am Kristallisieren hindern. Auch in Roscoe-Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie, Band 3, S. 1099 ist angegeben, daß eine Verbindung von Glukose und Jodnatrium nicht existiert. H. Traube aber (Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilageband VIII, S. 515) erhielt bei seinen Arbeiten über das optische Drehungsvermögen optisch einachsiger Substanzen beim Verdunsten einer wäßrigen Lösung von 2 Mol. Glukose und 1 Mol. Jodnatrium eine wasserhaltige Verbindung von der Zusammensetzung



welche hexagonal-trapezoedrisch-tetratoedrisch kristallisiert.

Eine technisch leicht zugängliche Verbindung kann auf diese Weise aber nicht erhalten werden, da die Kristallisation Monate in Anspruch nimmt und bei zu großer Konzentration der Lösung sich andererseits leicht zu Übersättigung neigende Sirupe bilden, die dann sehr schlecht kristallisieren. Die kristallwasserhaltige Doppelverbindung



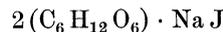
hat auch dem Jodnatrium gegenüber keine Vorzüge, da sie wie dieses stark hygroskopisch ist, das Kristallwasser sich aus ihr nach Traube (a. a. O.) zwar bei 130° austreiben läßt, jedoch nicht ohne Bräunung bzw. Zersetzung der Verbindung.

Es wurde nun gefunden, daß neben der bekannten, kristallwasserhaltigen Verbindung aus Glukose und Jodnatrium noch eine wasserfreie, leicht zugängliche Verbindung mit festem Schmelzpunkt und gänzlich verschiedenen Eigenschaften existiert. Während nämlich die kristallwasserhaltige Verbindung die hygroskopischen Eigenschaften mit dem Jodnatrium gemein hat, ist die neue wasserfreie Verbindung gar nicht mehr hygroskopisch, so daß sie das Jodnatrium in der Medizin in vielen Fällen mit Vorteil ersetzen kann. Wie schon

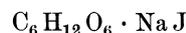
erwähnt, läßt sich die kristallwasserhaltige Verbindung durch einfaches Erhitzen nicht in die neue wasserfreie Verbindung überführen, da bei 130° das Kristallwasser zwar entweicht, mit der Entwässerung aber auch Bräunung und Zersetzung Hand in Hand gehen.

Läßt man aber Glukose und Jodnatrium nicht in wäßriger, sondern in möglichst stark alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so wird nicht nur die Kristallisationszeit ganz wesentlich abgekürzt, sondern es kristallisiert auch sogleich die neue wasserfreie Verbindung von Glukose und Jodnatrium in großer Reinheit aus. Während die kristallwasserhaltige Verbindung nach Traube hexagonal-trapezoedrisch-tetratoedrisch kristallisiert, bildet die neue Verbindung oktaedrische, nach dem Spinellgesetz verwachsene Kristallkonglomerate, die bei 100 bis 110° vom anhaftenden Alkohol befreit, den scharfen Schmelzpunkt von 185 bis 186° zeigen, während der Schmelzpunkt der wasserfreien Glukose bekanntlich etwa 40° tiefer liegt. Während bei Einwirkung von 2 Mol. Glukose auf 1 Mol. Jodnatrium in wäßriger Lösung nach Traubes Angaben (a. a. O.) die Kristallisationslaugen sich vom ausgeschiedenen Jod bald dunkelrotgelb färben, bleiben nach dem neuen Verfahren die stark alkoholischen Mutterlaugen von den wasserfreien Kristallen farblos bis hellgelb, was für einen glatteren Bildungsverlauf der neuen Verbindung spricht.

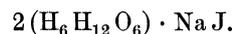
Die Jodbestimmung der aus möglichst starkem Alkohol umkristallisierten und bei 100 bis 110° getrockneten Substanz ergab 24,22 pCt Jod. In der Verbindung



sind nach theoretischer Berechnung 24,90 pCt Jod, in der Verbindung



38,48 pCt Jod enthalten. Die neue Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung



Mit Jodkalium konnte unter gleichen Bedingungen eine analoge Verbindung nicht erhalten werden.

Die Herstellungsweise der wasserfreien Glukose - Jodnatrium - Doppelverbindung ist folgende:

Beispiel:

36,0 kg Glukose (wasserfrei) und 15,0 kg wasserfreies Jodnatrium werden mit 125 l Alkohol von 96° Tralles am Rückflußkühler bis zum Sieden des Alkohols erhitzt. Dann wird in das siedende Gemisch so viel Wasser in kleinen Portionen eingetragen, bis eben Lösung der Glukose und des Jodnatriums eingetreten ist, was nach Zusatz von 10 bis 15 l Wasser zu geschehen pflegt. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren beim Stehen im kühlen Raum oktaedrische Konglomerate der neuen Verbindung in harten Kristall-

krusten aus. Die bei 100 bis 110° vom anhaftenden Alkohol befreiten Kristalle zeigen den scharfen Schmelzpunkt 185 bis 186° C (unkorr.). Statt die Glukose und das Jodnatrium mit starkem Alkohol zu übergießen und nun Wasser bis zur Lösung zuzugeben, kann man selbstverständlich auch gleich Alkohol vom entsprechenden Wassergehalt verwenden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung einer kristallisierten, wasserfreien Doppelverbindung aus Glukose und Jodnatrium, darin bestehend, daß man die Lösung von Glukose und Jodnatrium in Äthylalkohol von wenigstens 80 Gewichtsprozent zur Kristallisation bringt.

No. 193767. (G. 22587.) KL. 12 o. FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO.
IN ELBERFELD.

(Eingereicht von Dr. R. Grüter).

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäure.

Vom 18. Februar 1906.

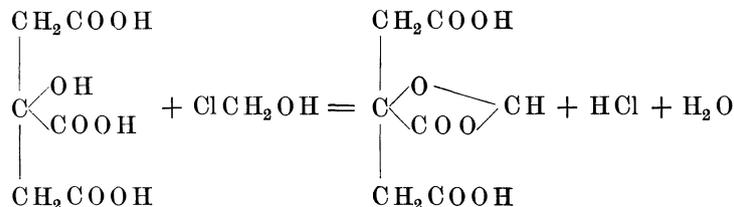
Ausgelegt den 12. September 1907. — Erteilt den 16. Dezember 1907.

Nach der Patentschrift 129255 wird Methylenzitronensäure dargestellt, indem man Paraformaldehyd auf Zitronensäure einwirken läßt. Die Ausbeute soll quantitativ sein. Indessen wird schon in der Patentschrift 150949 ausgeführt, daß Nachprüfungen nur eine Ausbeute von höchstens 40 pCt ergeben haben. Weitere Nacharbeitungen ergaben nun ebenfalls nur Ausbeuten von etwa 50 pCt. Es beruht dies darauf, daß der Prozeß ein umkehrbarer ist,

der nach Maßgabe des vorhandenen und sich bildenden Wassers nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht gehen kann.

Unter diesem Gesichtspunkt ist es erklärlich, daß nach dem Verfahren der Patentschrift 150949 angeblich eine bessere Ausbeute erzielt wird. Hiernach soll man bei Anwendung eines großen Überschusses Chlormethylalkohol etwa 80 pCt erhalten.

Aber auch bei dieser Reaktion



wird noch 1 Mol. Wasser frei, welches seinerseits — besonders unter Mithilfe der entstehenden Salzsäure — die Reaktion wieder im umgekehrten, verseifenden Sinne beeinflusst und die angebliche Ausbeute von höchstens 80 pCt bedingt. Dazu kommt noch, daß man zur Erzielung dieser Ausbeute den Chlormethylalkohol in einem bedeutenden Überschuß — es wird rund die dreifache der theoretischen Menge vor-

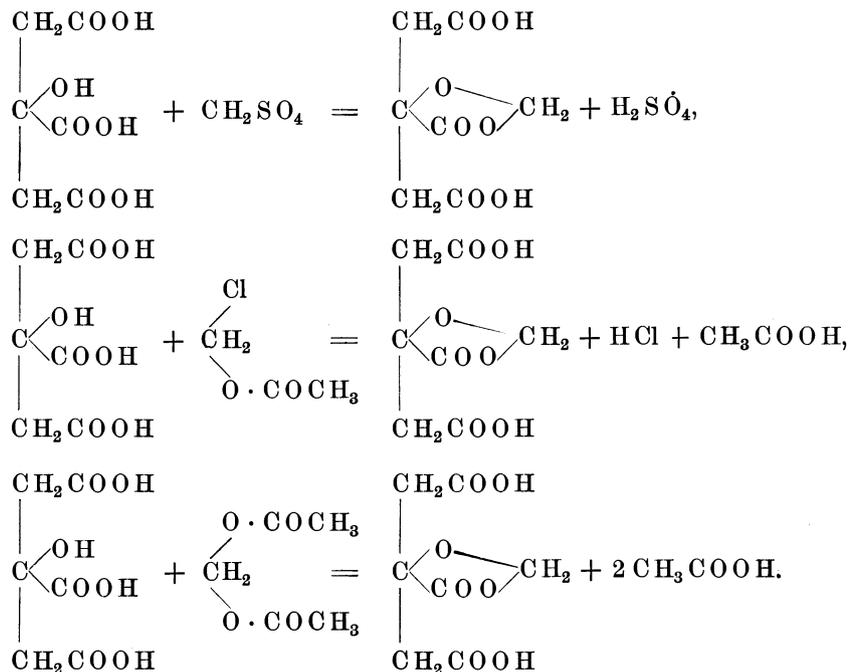
geschrieben — anwenden muß. Bei Verwendung theoretischer Mengen wird die Ausbeute, wie festgestellt wurde, erheblich geringer.

Durch die Überlegung, daß diese Reaktionen Esterbildungen und daher umkehrbar sind, war nun ein Weg gezeigt, auf dem allein es ermöglicht werden konnte, die Methylenierung quantitativ und dazu mit nur theoretischen Mengen durchzuführen: es galt, Methylenierungs-

mittel anzuwenden, die wasserfrei sind und auch im Laufe der Reaktion kein Wasser in Freiheit setzen.

Als solche Mittel erwiesen sich besonders

geeignet: Methylensulfat, Methylendiacetat und Methylenchloracetat, welche mit entwässelter Zitronensäure ohne Wasserbildung in folgender Weise reagieren:



Diese Methylenierungsmittel haben vor dem Chlormethylalkohol in der Tat den Vorzug:

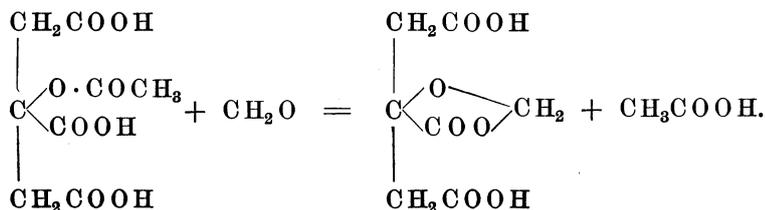
1. quantitative Umsetzungen zu ergeben,
2. dieses schon mit theoretischen Mengen des Methylenierungsmittels zu ermöglichen,
3. die Reaktion in nur wenigen Augenblicken zu Ende zu führen.

Das Methylendiacetat ist nach Zentralblatt 1902, II, 934 leicht zu gewinnen.

Man kann indessen auch so verfahren, daß man die Methylenierungsmittel nicht als solche verwendet, sondern erst bei der Reaktion erzeugt. Auch dann ist die Ausbeute selbst ohne Anwendung von Überschüssen noch 80 bis 100 pCt. So kann man statt Methylendiacetat ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Tri-

oxymethylen mit oder ohne Chlorzink benutzen, statt Essigsäureanhydrid Acetylchlorid bei An- oder Abwesenheit wasserfreien Alkaliacetats. Auch die Säureanhydride und -chloride vom Schwefel und Phosphor, darunter auch Thionylchlorid, zusammen mit Trioxymethylen methylenieren glatt.

Endlich wurde noch ein Verfahren gefunden, dessen Verlauf nicht vorauszusehen war. Während z. B. Acetylsalizylsäure und Hippursäure sich methylenieren lassen, ohne daß der Acylrest eliminiert wird, gibt Acetylzitronensäure mit Trioxymethylen Methylenzitronensäure unter Austritt des Acetylrestes als Essigsäure:



Auch bei dieser Reaktion ist der Grundgedanke — Vermeidung von Wasserbildung — gewahrt.

Beispiel 1.

192 g entwässerte Zitronensäure werden mit 132 g Methylendiacetat auf 140 bis 150°

erwärmt und nach Lösung mit einem oder wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf dann mit einem Male das Ganze zu einer festen, rein weißen Masse erstarrt. Saugt man die gebildete Essigsäure ab oder destilliert sie fort, so hinterbleibt reine Methylenzitronensäure in quantitativer Ausbeute. Sie enthält eventuell noch eine Spur Schwefelsäure. Man kann auch aus 200 bis 300 ccm kochenden Wassers umkristallisieren.

Beispiel 2.

Ein inniges Gemenge von 192 g entwässerter Zitronensäure und 110 g Methylensulfat wird mit 1 Molekul Eisessig oder Natriumacetat gut vermischt und auf höchstens 100° erwärmt. Aus 200 bis 300 ccm kochenden Wassers kristallisieren 90 bis 95 pCt Methylenzitronensäure.

Beispiel 3.

192 g pulverisierte wasserfreie Zitronensäure, 30 g Trioxymethylen und 102 g Essigsäureanhydrid werden mit oder ohne Chlorzink so lange auf 130° erwärmt, bis die Masse nicht

mehr fester wird. Statt Essigsäureanhydrid kann man auch 78 g Acetylchlorid mit oder ohne Zusatz von 1 Molekul geschmolzenem Alkaliacetat verwenden.

Ausbeute 90 bis 100 pCt.

Beispiel 4.

1 Molekul Acetylzitronensäure wird mit 1 Molekul CH_2O in Form von 30 g Trioxymethylen und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf 140 bis 150° erwärmt.

Ausbeute 80 bis 95 pCt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäure, darin bestehend, daß man entweder

1. Zitronensäure mit Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhydriden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder

2. Trioxymethylen auf Acetylzitronensäure einwirken läßt.

Verzeichnis der Patentnummern der Bände I–VIII.

Die Veränderungen in der Patentliste sind bis zum 1. Juni 1908 berücksichtigt.
(Die Daten hinter den Patentnummern bedeuten, wann das betr. Patent erloschen ist.)

426	Juli 92	I. 229.	576	Juli 92	I. 583.	17467	Aug. 95	I. 26.	17627	Sept. 87	I. 308.
1886	Jan. 93	I. 247.				17656	April 95	I. 134.	17695	Okt. 96	I. 168.
2096	Jan. 93	I. 108.	2618	Dezbr. 80	I. 318.	17876	Nov. 86	I. 11.			
2983	Mai 82	I. 123.				18016	Jan. 83	I. 586.	18027	März 96	I. 364.
3216	April 85	I. 123.	3224	Juli 88	I. 355.	18064	Juni 93	I. 28.	18232	Aug. 95	I. 28.
3229	Mai 93	I. 377.	3565	August 79	I. 310.	18360	Juli 83	I. 291.	18579	Dez. 83	I. 260.
4186	Mai 93	I. 439.	4322	Juni 92	I. 40.	18628	Juli 82	I. 287.	18733	Juli 82	I. 263.
4570	Nov. 80	I. 306.	4988	Juni 92	I. 41.	18862	Dez. 85	I. 453.	18903	Okt. 82	I. 285.
5411	März 93	I. 358.				18959	Juni 92	I. 41.	18977	Okt. 82	I. 23.
6034	Mai 80	I. 545.	6526	Dezbr. 79	I. 310.	19224	März 96	I. 277.	19231	März 86	I. 285.
6685	April 80	I. 24.	6714	März 86	I. 117.	19266	April 95	I. 136.	19304	Juni 84	I. 40.
6715	Nov. 93	I. 531.				19306	Juni 86	I. 158.	19484	Mai 86	I. 65.
7094	Mai 93	I. 440.	7217	Mai 93	I. 379.	19580	Dez. 96	I. 269.	19715	Jan. 83	I. 111.
7991	März 82	I. 48.				19721	April 86	I. 112.	19766	April 85	I. 164.
8251	Nov. 82	I. 66.	8764	Juli 93	I. 110.	19768	März 97	I. 140.	19841	Okt. 85	I. 260.
9328	Mai 83	I. 566.	9384	Mai 93	I. 441.						
9569	Dez. 80	I. 119.				19847	Dez. 83	I. 112.			
10410	Oktbr. 86	I. 118.	10785	Jan. 95	I. 327.	20000	Juli 87	I. 449.	20116	Jan. 83	I. 587.
11412	März 87	I. 64.	11494	April 83	I. 24.	20255	April 97	I. 141.	20397	März 96	I. 367.
11811	Nov. 82	I. 67.	11857	April 95	I. 127.	20402	März 96	I. 373.	20713	Febr. 84	I. 564.
11858	April 95	I. 131.				20716	Juni 85	I. 330.	20760	März 96	I. 419.
12096	Juli 84	I. 68.	12451	Mai 88	I. 361.	20850	März 96	I. 286.	20909	Aug. 83	I. 23.
12601	April 95	I. 131.	12932	Nov. 83	I. 259.	21131	März 84	I. 12.	21150	Juli 84	I. 177.
12933	Sept. 83	I. 304.	12938	Nov. 82	I. 307.	21162	Juli 97	I. 28.	21178	Juni 85	I. 538.
13127	April 83	I. 26.	13281	Juli 94	I. 249.	21241	Juni 88	I. 21.	21592	Aug. 97	I. 138.
14014	Juli 82	I. 262.	14581	Dez. 85	I. 263.	21681	Aug. 85	I. 407.	21682	April 85	I. 164.
14612	März 95	I. 411.	14621	Mai 85	I. 68.	21683	Juli 97	I. 142.	21903	Mai 83	I. 442.
14622	Mai 87	I. 563.	14944	Okt. 86	I. 118.	22010	Dez. 94	I. 445.	22038	Juni 97	I. 387.
14945	Jan. 82	I. 48.	14950	April 85	I. 547.	22138	Dez. 86	I. 191.	22139	Dez. 86	I. 116.
14954	Aug. 83	I. 331.	14976	März 96	I. 178.	22265	Nov. 91	I. 20.	22268	Jan. 87	I. 326.
14997	April 95	I. 132.				22545	Jan. 85	I. 331.	22547	Juli 97	I. 414.
15117	April 83	I. 324.	15120	Juni 84	I. 49.	22707	Juli 93	I. 539.	22714	März 86	I. 453.
15250	Mai 83	I. 380.	15272	März 95	I. 274.	23008	Okt. 96	I. 169.	23188	Nov. 97	I. 161.
15516	April 95	I. 133.	15616	Juni 82	I. 311.	23278	April 84	I. 261.	23291	Sept. 83	I. 261.
15649	Juni 84	I. 538.	15743	Juni 88	I. 60.	23347	Aug. 84	I. 23.	23432	April 84	I. 264.
15881	Juni 83	I. 60.	15889	April 83	I. 326.	23775	Nov. 84	I. 43.	23784		I. 61.
15915	März 96	I. 283.				33785	Aug. 97	I. 139.	23962	März 87	I. 573.
16105	Aug. 87	I. 63.	16482	Dez. 94	I. 443.	23967	Juni 86	I. 159.			
16483	Dez. 94	I. 446.	16707	Febr. 96	I. 55.	24125	Mai 96	I. 249.	24151	Mai 89	I. 230.
16710	März 96	I. 57.	16750	Febr. 96	I. 57.	24152	Mai 90	I. 63.	24229	März 85	I. 275.
16766	Jan. 96	I. 54.				24317	Aug. 97	I. 186.			
17082	Aug. 87	I. 64.	17107	Dez. 95	I. 584.	25136	Juli 91	I. 148.	25144	Nov. 97	I. 162.
17311	Nov. 83	I. 22.	17340	Sept. 83	I. 291.	25156	Sept. 84	I. 545.	25150	Okt. 89	I. 252.
						25240	Sept. 84	I. 265.	25373	Dez. 84	I. 119.

25469 Okt. 84 I. 335.	25827 Okt. 88 I. 42.	33535 März 87 I. 573.	33536 Aug. 98 I. 209.
25828 Jan. 84 I. 265.		33538 Dez. 85 I. 265.	33635 Juli 99 I. 234.
26012 April 98 I. 391.	26015 März 87 I. 573.	33857 Nov. 86 I. 375.	33915 Aug. 91 I. 383.
26016 Sept. 98 I. 78.	26186 Aug. 83 I. 332.	34234 Aug. 86 I. 15.	34294 Juli 00 I. 558.
26197 April 84 I. 171.	26231 März 96 I. 368.	34299 I. 534.	34463 ³⁾ Aug. 99 I. 88.
26308 Sept. 86 I. 373.	26428 Aug. 98 I. 199.	34472 Aug. 86 I. 259.	34515 I. 292.
26429 Aug. 98 I. 208.	26430 Aug. 98 I. 183.	34607 Sept. 90 I. 92.	34854 Sept. 86 I. 19.
26432 Mai 84 I. 311.	26642 April 97 I. 546.	35019 Mai 87 I. 382.	35130 Juni 00 I. 222.
26673 März 96 I. 369.	26938 Mai 87 I. 389.	35133 Nov. 86 I. 192.	35168 Juni 86 I. 11.
27032 Mai 90 I. 75.	27271 Okt. 86 I. 324.	35211 Aug. 99 I. 590.	35216 Juni 00 I. 579.
27724 Jan 88 I. 12.	27275 Jan. 85 I. 43.	35341 Aug. 00 I. 469.	35615 März 99 I. 473.
27277 Febr. 85 I. 262.	27346 April 98 I. 431.	35717 Aug. 99 I. 563.	35788 Febr. 86 I. 537.
27378 Mai 93 I. 416.	27609 Mai 89 I. 231.	35790 Nov. 87 I. 535.	35933 April 92 I. 594.
27785 April 91 I. 163.	27789 Jan. 99 I. 80.	36014 Febr. 88 I. 221.	36289 März 88 I. 308.
27948 Nov. 86 I. 165.	27954 Dez. 98 I. 495.	36491 Mai 93 I. 381.	36757 ⁴⁾ Juli 97 I. 532.
27979 Juli 91 I. 149.	27992 Dez. 94 I. 585.	36760 Sept. 86 I. 563.	36818 Jan. 99 I. 87.
28065 Febr. 99 I. 335.	28217 Juli 98 I. 189.	36899 Juli 96 I. 294.	36900 Juli 87 I. 122.
28318 Juni 87 I. 91.	28323 Okt. 84 I. 165.	36964 Mai 90 I. 193.	
28324 März 96 I. 179.	28529 Nov. 84 I. 258.	37021 Nov. 86 I. 533.	37064 März 01 I. 293.
28753 März 99 I. 470.	28820 Mai 88 I. 447.	37067 Dez. 00 I. 120.	37075 I. 589.
28884 April 88 I. 113.	28900 Juli 87 I. 205.	37727 Juni 92 I. 225.	37730 Juli 93 I. 94.
28901 Febr. 99 I. 337.	28985 Febr. 85 I. 232.	37931 Juni 88 I. 116.	37932 Juli 88 I. 16.
29060 März 99 I. 99.	29064 Juni 85 I. 332.	37934 Mai 01 I. 567.	
29067 Dez. 99 I. 549.	29084 Juli 92 I. 421.	38052 Jan. 99 I. 236.	38068 Juli 87 I. 579.
29123 Okt. 87 I. 184.	29142 Dez. 84 I. 166.	38281 ⁴⁾ Sept. 00 I. 385.	38310 März 87 I. 541.
29669 Aug. 88 I. 574.	29771 März 99 I. 576.	38322 Dez. 90 I. 220.	38416 Mai 99 I. 580.
29819 Aug. 97 I. 190.	29920 Sept. 86 I. 185.	38417 Mai 88 I. 304.	38423 Juli 00 I. 223.
29929 Sept. 86 I. 578.	29939 Juli 99 I. 233.	38424 Aug. 92 I. 417.	38425 Juli 97 I. 418.
29943 Sept. 98 I. 79.	29957 Juni 87 I. 502.	38433 Juli 00 I. 102.	38454 Juni 91 I. 309.
29960 Sept. 87 I. 92.	29962 Jan. 99 I. 86.	38573 Jan. 01 I. 254.	38664 Juni 09 I. 500.
29964 Okt. 87 I. 70.	29990 März 87 I. 573.	38729 Dez. 87 I. 582.	38735 Febr. 01 I. 510.
29991 Juli 87 I. 539.		38742 Juli 99 I. 582.	38784 Mai 00 I. 151.
30077 März 96 I. 371.	30080 Mai 86 I. 553.	38789 Juni 98 I. 93.	38790 Juni 87 I. 186.
30172 Mai 89 I. 231.	30194 I. 595.	38795 Nov. 87 I. 503.	38802 Dez. 00 I. 488.
30329 März 97 I. 143.	30357 Juni 86 I. 67.	38973 Mai 01 I. 237.	38979 Juli 01 I. 266.
30358 Juli 86 I. 177.	30363 März 87 I. 573.	39029 Juli 00 I. 450.	39074 Nov. 88 I. 97.
30426 ¹⁾ Juni 99 I. 180.	30598 Dez. 98 I. 552.	39096 März 99 I. 474.	39149 Okt. 98 I. 214.
30640 Sept. 88 I. 426.	30648 Sept. 99 I. 319.	39184 Dez. 89 I. 240.	39381 Jan. 88 I. 464.
30889 Juli 87 I. 531.		39563 Sept. 98 I. 215.	39564 Sept. 98 I. 215.
31091 Nov. 85 I. 572.	31240 Jan. 99 I. 235.	39662 Dez. 89 I. 236.	39756 Sept. 97 I. 513.
31321 Dez. 86. I. 90.	31509 Aug. 93 I. 113.	39757 Jan. 01 I. 257.	39763 Juli 96 I. 296.
31658 Juni 99 I. 465.	31688 März 86 I. 596.	39887 Aug. 01 I. 582.	39925 Aug. 00 I. 427.
31842 Aug. 99 I. 144.	31852 Nov. 89 I. 251.	39944 Juli 87 I. 562.	39947 ⁵⁾ Febr. 93 I. 19.
31926 Mai 99 I. 102.		39954 März 01 I. 525.	39958 Nov. 87 I. 527.
32008 Nov. 87 I. 69.	32238 März 97 I. 145.	40247 Dez. 00 I. 491.	40340 März 99 I. 58.
32245 Dez. 98 I. 216.	32271 Juli 92 I. 424.	40369 Okt. 88 I. 561.	40372 Jan. 88 I. 564.
32276 Juli 92 I. 425.	32277 Dez. 98 I. 213.	40374 Nov. 88 I. 97.	40375 ⁶⁾ Febr. 92 I. 559.
32280 April 90 I. 202.	32281 Aug. 98 I. 199.	40377 Aug. 98 I. 210.	40379 ⁷⁾ Juni 03 I. 339.
32291 Juli 87 I. 393.	32356 Mai 86 I. 565.	40388 Mai 89 I. 312.	40420 März 88 I. 160.
32502 Febr. 87 I. 540.	32564 ²⁾ Mai 97 I. 318.	40424 Mai 89 I. 18.	40571 ⁸⁾ Jan. 01 I. 393.
32829 Juli 87 I. 98.	32830 Sept. 99 I. 320.	40575 Febr. 01 I. 512.	40740 April 00 I. 520.
32914 I. 587.	32958 März 93 I. 466.	40745 Juni 92 I. 559.	40746 Juni 92 I. 560.
32961 Juli 90 I. 191.	32964 Sept. 90 I. 374.	40747 Mai 01 I. 217.	40748 Okt. 87 I. 522.
33064 März 97 I. 146.	33088 Febr. 00 I. 498.	40868 Mai 88 I. 276.	40886 Jan. 00 I. 278.
33229 Mai 86 I. 586.	33497 Juli 90 I. 200.	40889 Mai 88 I. 150.	40890 März 89 I. 548.

1) Übertragen auf E. Merck, April 1894. 2) Übertragen auf Soc. chim. de Thann et Mulhouse, Februar 1894. 3) Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik. 4) Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik. 5) Übertragen auf Aktiengesellschaft für Anilin- und Sodafabrikation. 6) Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Februar 1892. 7) Übertragen auf Farbwerke Höchst. 8) Übertragen auf Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Mai 1891.

40893 April 96 I. 397.	40897 Mai 89 I. 337.	45803 Juli 96 II. 209.	45806 Aug. 98 II. 26.
40901 Juli 97 I. 181.	40905 Juni 01 I. 467.	45827 Okt. 02 II. 419.	45839 Juni 02 II. 144.
40954 Febr. 01 I. 483.	40977 Juli 00 I. 451.	45887 Dez. 90 II. 489.	45888 Dez. 90 II. 492.
41065 Mai 89 I. 576.	41095 März 99 I. 476.	45889 Dez. 90 II. 493.	45940 Sept. 92 II. 266.
41184 April 89 I. 570.	41362 März 99 I. 477.	45994 Sept. 95 II. 319.	
41505 Aug. 00 I. 428.	41506 Jan. 02 I. 434.	46096 II. 8.	46134 Okt. 02 II. 420.
41507 Mai 89 I. 577.	41510 Juni 89 I. 435.	46203 Dez. 02 II. 324.	46205 II. 556.
41512 Juni 89 I. 228.	41514 Juli 93 I. 581.	46252 Jan. 03 II. 373.	46307 Dez. 97 II. 252.
41518 April 02 I. 570.	41751 April 02 I. 44.	46321 Aug. 92 II. 479.	46328 Juli 03 II. 371.
41761 Jan. 02 I. 480.	41819 Febr. 90 I. 505.	46333 Nov. 89 II. 520.	46354 Nov. 02 II. 74.
41829 Aug. 91 I. 50.	41934 ¹⁾ Mai 01 I. 398.	46375 März 92 II. 370.	46384 ⁶⁾ Sept. 03 II. 31.
41957 Dez. 95 I. 407.		46413 Mai 98 II. 140.	46438 Dez. 02 II. 447.
42006 Sept. 98 I. 463.	42011 März 02 II. 444.	46479 Nov. 91 II. 330.	46501 Juli 03 II. 371.
42021 Mai 01 I. 479.	42053 April 02 I. 305.	46623 Mai 01 II. 382.	46654 Sept. 03 II. 111.
42112 Okt. 01 I. 376.	42227 Juli 91 I. 518.	46711 Juli 99 II. 481.	46737 Sept. 03 II. 450.
42261 Okt. 97 I. 400.	42270 Febr. 92 I. 401.	46746 II. 478.	46756 Mai 01 II. 137.
42272 Aug. 00 I. 429.	42273 Aug. 00 I. 430.	46804 Nov. 02 II. 362.	46805 Febr. 03 II. 152.
42276 ²⁾ Juli 89 I. 204.	42295 Sept. 90 I. 194.	46807 Nov. 02 II. 75.	46869 Aug. 99 II. 12.
42304 ³⁾ Jan. 01 I. 396.	42382 Okt. 88 I. 443.	46938 Nov. 90 II. 154.	46933 März 99 II. 380.
42440 Febr. 92 I. 410.	42466 Febr. 01 II. 354.	46971 Sept. 97 II. 387.	
42726 Aug. 98 I. 211.	42814 März 02 II. 446.	47026 Sept. 97 II. 379.	47066 Nov. 02 II. 363.
42815 März 02 I. 524.	42853 April 02 I. 597.	47067 Nov. 02 II. 364.	47068 Febr. 01 II. 390.
42871 ⁴⁾ Juni 99 I. 181.	42874 Nov. 89 I. 406.	47102 Okt. 92 II. 290.	47136 ⁷⁾ Juli 01 II. 391.
42987 Sept. 93 I. 194.	42992 Dez. 95 I. 452.	47235 Mai 03 II. 353.	47252 Sept. 03 II. 116.
43088 Jan. 93 II. 195.	43100 Febr. 92 II. 409.	47274 Sept. 01 II. 494.	47301 März 90 II. 459.
43125 März 99 II. 378.	43142 Sept. 97 I. 516.	47345 Febr. 03 II. 153.	47349 Nov. 03 II. 498.
43169 Jan. 02 II. 375.	43196 Jan. 02 I. 481.	47364 Jan. 92 II. 7.	47374 ⁸⁾ Juni 02 II. 149.
43197 Sept. 97 II. 387.	43204 Jan. 02 II. 377.	47375 Jan. 91 II. 176.	47426 Sept. 92 II. 312.
43230 Juni 91 I. 462.	43433 ⁵⁾ Jan. 90 I. 549.	47451 Nov. 02 II. 75.	47549 Jan. 00 II. 181.
43486 Juli 91 II. 466.	43493 Febr. 01 II. 388.	47599 Juli 03 II. 555.	47600 Dez. 93 II. 554.
43515 Nov. 91 I. 463.	43524 Febr. 90 II. 449.	47602 Sept. 03 II. 512.	47713 März 91 II. 514.
43644 März 89 I. 528.	43713 Mai 01 II. 134.	47762 April 91 II. 460.	47816 April 93 II. 278.
43714 Nov. 01 II. 104.	43720 Nov. 01 II. 106.	47848 Dez. 98 II. 212.	47902 Jan. 04 II. 453.
43740 Okt. 01 II. 265.	43802 Jan. 92 II. 6.	48053 März 91 II. 243.	48074 Okt. 01 II. 381.
44002 Nov. 02 II. 68.	44045 Nov. 00 II. 436.	48151 II. 13.	48273 Febr. 91 II. 517.
44070 Juli 97 II. 246.	44077 April 02 II. 23.	48274 Febr. 91 II. 516.	48356 März 01 II. 132.
44089 Febr. 90 II. 247.	44170 Dez. 02 II. 323.	48357 Dez. 02 II. 325.	48367 Juli 03 II. 79.
44209 Okt. 02 II. 417.	44248 Mai 91 II. 263.	48465 Dez. 02 II. 294.	48491 Febr. 02 II. 221.
44249 Mai 91 II. 264.	44268 Okt. 88 II. 487.	48523 Okt. 03 II. 39.	48527 II. 374.
44269 Jan. 94 II. 442.	44406 Mai 94 II. 191.	48539 Juni 93 II. 550.	48543 Mai 91 II. 526.
44554 Nov. 00 II. 437.	44770 Okt. 02 II. 418.	48583 Juli 91 II. 542.	48709 Juli 95 II. 410.
44775 Dez. 00 II. 392.	44779 Mai 00 II. 405.	48722 ⁹⁾ Febr. 03 II. 98.	48731 Nov. 02 II. 77.
44784 Febr. 00 II. 406.	44792 April 03 II. 11.	48802 März 90 II. 487.	48924 Febr. 02 II. 317.
44797 Juni 99 II. 349.	44881 Juli 90 II. 466.	48928 II. 23.	48980 Aug. 91 II. 82.
44906 Juni 99 II. 349.	44954 März 00 II. 356.	48996 März 04 II. 169.	
45221 Okt. 01 II. 246.	45226 Okt. 02 II. 510.	49008 Aug. 92 II. 48.	49057 Juli 03 II. 79.
45229 Febr. 00 II. 244.	45263 Nov. 02 II. 72.	49060 April 01 II. 14.	49073 Nov. 03 II. 521.
45268 März 03 II. 173.	45272 Juni 89 II. 477.	49075 Juni 90 II. 528.	49138 März 00 II. 357.
45294 Nov. 01 II. 106.	45298 Nov. 01 II. 108.	49139 März 00 II. 358.	49149 Mai 04 II. 481.
45342 Febr. 01 II. 389.	45367 Mai 01 II. 546.	49165 Mai 01 II. 547.	49174 Nov. 89 II. 401.
45370 Mai 03 II. 202.	45371 Juli 93 II. 457.	49191 Juli 91 II. 534.	49363 Dez. 91 II. 467.
45549 Febr. 89 II. 276.	45776 März 03 II. 253.	49366 Jan. 04 II. 523.	49446 Juni 02 II. 186.
45786 April 02 II. 157.	45787 II. 310.	49448 März 04 II. 280.	49542 Mai 01 II. 548.
45788 Febr. 89 II. 267.	45789 Jan. 94 II. 443.	49739 März 04 II. 505.	49808 Febr. 02 II. 318.
		49844 Aug. 96 II. 177.	49850 Sept. 92 II. 110.

¹⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Juli 1890. ²⁾ Durch einen Druckfehler ist die gleiche Nummer in I. 326 an Stelle von D.R.P. 22268 wiedergegeben. ³⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., Mai 1891. ⁴⁾ Übertragen auf E. Merck, April 1894. ⁵⁾ Als Pat.-Anm. F. 3365 wiedergegeben. ⁶⁾ Übertragen auf Dr. F. v. Heyden Nachf., Mai 1889. ⁷⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., Februar 1882. ⁸⁾ Übertragen auf Farbwerke Höchst, Mai 1892. ⁹⁾ Übertragen auf Kalle & Co., September 1890.

49853 Okt. 03 II. 161.	49857 Mai 95 II. 271.	53763 Juli 92 II. 527.	53792 Mai 93 II. 5.
49872 Okt. 98 II. 332.	49950 II. 365.	53799 Aug. 01 II. 398.	53834 II. 127.
49966 März 90 II. 489.	49969 Juni 91 II. 191.	53915 Jan. 95 II. 224.	53934 Juli 98 II. 258.
49970 Juni 99 II. 50.	49979 Juni 98 II. 333.	53935 Mai 04 II. 296.	53937 Dez. 04 II. 53.
50077 Juni 93 II. 249.	50140 Juli 95 II. 411.	53938 April 96 II. 293.	53986 April 99 II. 431.
50142 April 93 II. 279.	50164 Febr. 94 II. 118.	54084 Aug. 04 II. 384.	54085 Dez. 91 II. 84.
50177 Mai 01 II. 93.	50238 Sept. 95 II. 484.	54087 Mai 00 II. 182.	54112 Jan. 91 II. 432.
50286 Sept. 03 II. 37.	50293 Okt. 03 II. 41.	54113 Dez. 95 II. 30.	54114 Febr. 95 II. 170.
50341 Okt. 02 II. 133.	50411 Juni 90 II. 241.	54116 Nov. 04 II. 315.	54154 Aug. 99 II. 415.
50440 Okt. 03 II. 43.	50450 Mai 04 II. 483.	54157 April 93 II. 183.	54190 II. 61.
50451 Mai 04 II. 483.	50463 Juni 00 II. 402.	54390 Okt. 96 II. 118.	54501 Aug. 96 II. 532.
50467 Aug. 90 II. 212.	50486 Nov. 91 II. 303.	54529 Nov. 00 II. 440.	54599 Juli 95 II. 434.
50506 Aug. 97 II. 272.	50525 Mai 03 II. 291.	54615 Okt. 35 II. 225.	54617 Jan. 01 II. 199.
50534 Sept. 99 II. 195.	50586 Sept. 03 II. 524.	54621 Mai 99 II. 59.	54624 Aug. 00 II. 122.
50612 Mai 92 II. 184.	50613 Juni 93 II. 251.	54626 Mai 05 II. 100.	54655 April 93 II. 441.
50708 Febr. 94 II. 120.	50782 Mai 04 II. 47.	54657 Sept. 99 III. 313.	54658 April 05 III. 373.
50783 Sept. 91 II. 465.	50819 März 99 II. 197.	54661 Mai 05 II. 485.	54662 Sept. 01 II. 400.
50820 Nov. 94 II. 193.	50822 Jan. 03 II. 210.	54679 Dez. 90 II. 202.	54684 Aug. 02 II. 86.
50835 Okt. 91 II. 139.	50852 Sept. 03 II. 452.	54777 April 94 II. 480.	54921 Dez. 91 II. 305.
50907 Juli 00 II. 316.	50983 März 99 II. 424.	54990 Juni 92 II. 528.	54997 ³⁾ Juli 05 II. 88.
50998 Nov. 97 II. 169.		55007 Juli 93 II. 552.	55009 Juli 94 II. 123.
51073 Nov. 03 II. 499.	51122 Nov. 91 II. 297.	55024 Okt. 04 II. 313.	55026 Mai 92 II. 529.
51172 Dez. 90 II. 301.	51321 Sept. 92 II. 218.	55027 Juni 93 II. 529.	55059 März 91 II. 185.
51331 Nov. 91 II. 294.	51348 Dez. 90 II. 64.	55094 Aug. 95 II. 257.	55117 Juni 98 II. 128.
51361 April 93 II. 426.	51363 Nov. 00 II. 439.	55119 Sept. 92 II. 124.	55126 Jan. 95 II. 223.
51381 Aug. 85 II. 132.	51478 Jan. 95 II. 222.	55138 Sept. 91 II. 386.	55176 April 01 II. 553.
51497 Dez. 98 II. 408.	51504 April 04 II. 325.	55184 Juni 98 III. 316.	55204 März 95 II. 225.
51515 Aug. 97 II. 536.	51553 Dez. 90 II. 3.	55136 Okt. 94 II. 209.	55222 Jan. 93 II. 302.
51559 Sept. 02 II. 335.	51570 Aug. 99 II. 412.	55227 ⁴⁾ Sept. 03 III. 343.	55229 Nov. 91 II. 213.
51576 Aug. 96 II. 469.	51597 Juli 90 II. 530.	55280 April 05 II. 549.	55333 Nov. 03 II. 300.
51603 Okt. 92 II. 219.	51662 Mai 04 II. 369.	55338 Juni 92 II. 517.	55404 Nov. 04 II. 281.
51710 Mai 98 II. 141.	51712 Sept. 04 II. 125.	55414 Sept. 91 III. 504.	55506 Nov. 95 II. 455.
51715 Mai 93 II. 261.	51738 Nov. 03 II. 299.	55532 II. 162.	55565 Dez. 04 II. 54.
51964 Dez. 90 II. 531.	51983 Jan. 04 II. 86.	55621 Aug. 03 II. 44.	55648 Okt. 04 II. 397.
52030 Dez. 90 II. 65.	52045 März 91 II. 173.	55649 Juni 04 II. 329.	55798 Dez. 99 II. 350.
52120 II. 538.	52139 Dez. 91 II. 91.	55837 II. 496.	55848 II. 58.
52140 Sept. 02 II. 394.	52183 Juni 93 II. 352.	55878 Jan. 93 II. 303.	55942 Okt. 04 II. 172.
52211 Jan. 92 II. 89.	52324 Nov. 99 II. 109.	55988 Mai 05 II. 545.	
52328 März 99 II. 356.	52509 Nov. 91 II. 292.	56003 II. 11.	56018 III. 167.
52596 April 99 II. 453.	52616 Juli 99 II. 322.	56058 Mai 00 II. 260.	56065 Sept. 95 II. 533.
52647 Sept. 90 II. 126.	52661 Okt. 90 II. 470.	56112 Okt. 04 III. 327.	56273 Juli 05 III. 281.
52724 Jan. 91 II. 255.	52827 Jan. 93 II. 553.	56293 II. 83.	56322 Dez. 91 III. 1001.
52828 März 04 II. 507.	52829 Jan. 98 II. 422.	56328 Mai 91 II. 263.	56407 Okt. 95 II. 541.
52833 März 04 II. 508.	52828 Juni 00 II. 403.	56456 April 99 II. 441.	56500 Dez. 00 II. 396.
52873 Juni 00 II. 404.	52922 Mai 03 II. 206.	56506 Aug. 93 III. 172.	56563 Mai 01 II. 269.
52927 April 96 II. 486.	52956 II. 453.	56593 III. 747.	56606 II. 559.
52958 Sept. 02 II. 336.	52982 März 92 II. 551.	56621 Dez. 92 III. 828.	56651 Jan. 92 III. 748.
53023 Sept. 04 II. 283.	53076 ¹⁾ II. 284.	56722 April 98 III. 374.	56830 März 04 III. 869.
53198 Mai 92 II. 192.	53203 Jan. 95 II. 223.	56843 Jan. 03 III. 337.	56908 II. 56.
53282 Aug. 91 II. 463.	53300 Juli 03 II. 81.	56951 Sept. 94 III. 269.	56952 Sept. 93 III. 269.
53307 Mai 91 II. 9.	53315 Febr. 95 II. 171.	56971 III. 21.	56990 Mai 00 III. 322.
53343 Nov. 90 II. 248.	53357 Dez. 90 II. 201.	56991 Okt. 98 III. 365.	56992 Sept. 98 III. 377.
53436 Febr. 00 II. 423.	53455 II. 558.	57007 Okt. 04 III. 545.	57014 Mai 95 II. 274.
53494 März 00 II. 429.	53499 Sept. 02 II. 395.	57021 Okt. 04 II. 571.	57023 Nov. 96 III. 511.
53567 Dez. 00 II. 395.	53614 Aug. 04 II. 60.	57095 Mai 94 III. 749.	57151 II. 88.
53649 März 92 II. 266.	53666 ²⁾ Juni 04 II. 297.	57166 Sept. 04 III. 660.	57167 II. 194.
53671 Mai 99 II. 297.	53752 März 04 II. 509.	57331 Nov. 03 III. 652.	57337 Juni 92 III. 908.

¹⁾ Nichtig erklärt November 1893. ²⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., Februar 1894. ³⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Mai 1891. ⁴⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Januar 1897.

57338 Juni 92 III. 908.	57346 Nov. 95 III. 313.	60077 Jan. 03 III. 64.	60103 Juli 94 III. 517.
57370 März 92 III. 512.	57388 II. 260.	60120 II. 808.	60152 III. 32.
57391 Febr. 93 III. 905.	57394 April 99 III. 724.	60308 Juli 02 III. 957.	60332 Aug. 97 III. 24.
57429 April 94 III. 737.	57444 Mai 05 III. 697.	60373 Juni 06 III. 641.	60426 III. 309.
57452 März 99 II. 51.	57453 Okt. 04 II. 172.	60440 April 04 III. 608.	60494 März 04 III. 617.
57459 Jan. 95 III. 366.	57484 Juli 98 III. 537.	60500 März 04 III. 620.	60505 Jan. 00 III. 96.
57471 Nov. 92 III. 508.	57525 Dez. 04 III. 494.	60547 Sept. 05 III. 948.	60606 Sept. 05 III. 125.
57543 Jan. 05 III. 368.	57545 II. 393.	60637 Juli 02 III. 846.	60716 Dez. 05 III. 852.
57547 Mai 99 III. 373.	57557 Febr. 92 III. 750.	60748 Mai 93 III. 317.	60777 Juli 98 III. 540.
57568 III. 864.	57621 Sept. 91 III. 7.	60855 Mai 05 III. 198.	60921 Mai 05 III. 698.
57648 Mai 01 II. 12.	57808 III. 862.	60922 März 03 III. 379.	60961 Mai 06 III. 152.
57856 Juli 98 III. 259.	57857 Okt. 04 V. 955.	61053 Febr. 96 III. 725.	61125 Aug. 92 III. 828.
57907 Juli 98 III. 538.	57910 Juni 04 II. 252.	61146 Dez. 04 III. 112.	61174 Sept. 05 III. 483.
57912 Dez. 04 III. 661.	57938 Nov. 93 III. 370.	61202 Mai 04 III. 549.	61204 Mai 03 III. 750.
57941 Mai 01 III. 830.	57942 Febr. 93 III. 502.	61326 Jan. 06 III. 150.	61478 Mai 06 III. 153.
57944 Dez. 98 III. 23.	57963 Okt. 03 III. 86.	61494 III. 400.	61551 April 96 III. 109.
58001 Okt. 92 III. 51.	58069 II. 475.	61571 Juni 99 III. 797.	61575 März 04 III. 870.
58072 Dez. 04 III. 79.	58076 Juni 98 III. 534.	61662 Nov. 94 III. 375.	61690 Dez. 92 III. 170.
58121 III. 215.	58129 Dez. 05 III. 850.	61692 Juli 05 III. 794.	61707 Okt. 04 III. 576.
58160 April 99 III. 728.	58165 Febr. 02 III. 33.	61711 Mai 05 III. 277.	61712 Mai 05 III. 277.
58197 Febr. 03 III. 332.	58198 Febr. 00 III. 87.	61730 Jan. 93 III. 419.	61742 Mai 94 III. 764.
58204 April 96 III. 31.	58227 Jan. 93. III. 509.	61794 Juni 98 III. 926.	61815 Sept. 96 III. 101.
58271 März 04 III. 614.	58276 Mai 05 III. 276.	61826 Juli 98 III. 648.	61843 Jan. 03 III. 65.
58277 Aug. 04 III. 780.	58295 Jan 93 III. 25.	61848 Dez. 05 III. 853.	61867 Juni 92 III. 187.
58306 April 04 III. 546.	58345 Febr. 01 II. 162.	61919 Aug. 05 III. 233.	61947 Jan. 03 III. 664.
58352 Okt. 04 III. 671.	58360 Dez. 08 III. 78.	61949 Nov. 03 III. 653.	61950 Nov. 03 III. 654.
58363 Jan. 00 III. 321.	58371 Jan. 00 III. 322.	62003 Juni 04 III. 629.	62004 Aug. 93 III. 50.
58394 Dez. 94 III. 971.	58396 Okt. 91 III. 981.	62006 Dez. 98 III. 927.	62018 Juli 05 III. 212.
58409 Mai 95 III. 875.	58415 Juni 04 III. 626.	62019 Sept. 05 III. 235.	62075 Sept. 05 III. 726.
58480 Okt. 94 III. 250.	58483 Sept. 05 III. 120.	62132 April 04 III. 610.	62133 April 04 III. 610.
58505 Sept. 92 III. 694.	58572 März 99 III. 166.	62134 April 04 III. 612.	62151 April 01 III. 568.
58573 März 99 III. 166.	58574 März 99 III. 167.	62174 Sept. 96 III. 372.	62176 Jan. 95 III. 849.
58576 Mai 00 III. 323.	58601 Mai 03 III. 329.	62179 Juli 97 III. 349.	62180 Aug. 04 III. 63.
58611 März 92 III. 806.	58614 Nov. 99 III. 438.	62191 Febr. 03 III. 334.	62192 Febr. 03 III. 336.
58617 III. 784.	58618 Nov. 04 III. 568.	62194 Febr. 94 III. 371.	62276 Okt. 01 III. 834.
58621 Dez. 03 III. 658.	58641 Nov. 91 III. 765.	62289 Nov. 04 III. 457.	62309 Juli 92 III. 36.
58657 Juni 04 III. 738.	58681 Dez. 02 III. 662.	62339 Jan. 06 III. 117.	62352 Juni 95 III. 729.
58688 März 99 III. 566.	58689 Jan. 06 III. 148.	62362 Dez. 04 III. 878.	62367 Sept. 05 III. 382.
58699 Juli 00 III. 550.	58751 ¹⁾ Mai 98 III. 15.	62368 März 05 III. 606.	62504 Juli 05 III. 213.
58851 Juni 93 III. 809.	58868 Dez. 00 III. 543.	62505 Juli 05 III. 214.	62506 Juli 05 III. 215.
58878 Jan. 94 III. 875.	58893 Febr. 95 III. 645.	62531 Mai 05 III. 199.	62533 April 06 III. 835.
58955 Nov. 99 III. 290.	58969 Sept. 05 III. 124.	62539 Juli 06 III. 142.	62574 Aug. 96 III. 98.
59003 Nov. 03 III. 94.	59034 Sept. 96 III. 371.	62634 Nov. 04 III. 431.	62659 Febr. 01 III. 696.
59062 April 93 III. 990.	59063 März 99 III. 396.	62703 Mai 99 III. 247.	62932 Juni 04 III. 623.
59074 III. 169.	59081 Juni 04 III. 622.	62945 Okt. 04 III. 576.	62947 III. 644.
59084 Dez. 96 III. 376.	59121 April 05 III. 915.	62950 Juli 92 III. 61.	62964 April 98 III. 497.
59126 Dez. 98 III. 925.	59134 Okt. 04 III. 369.	62974 III. 311.	
59137 April 01 III. 567.	59139 Dez. 91 III. 350.	63007 Dez. 99 III. 894.	63015 Dez. 02 III. 663.
59161 April 03 III. 592.	59179 April 04 III. 290.	63026 Jan. 02 III. 154.	63027 Jan. 01 III. 896.
59180 Juli 03 III. 341.	59185 Febr. 03 III. 398.	63043 Jan. 94 III. 999.	63069 Juni 04 III. 630.
59190 Mai 00 III. 249.	59216 III. 681.	63074 Sept. 01 III. 686.	63081 Nov. 99 III. 93.
59222 April 95 III. 946.	59241 Febr. 05 III. 16.	63104 Juni 04 III. 624.	63181 Nov. 94 III. 350.
59247 Okt. 04 III. 328.	59268 Jan. 95 III. 806.	63218 April 96 III. 283.	63238 Sept. 05 III. 383.
59290 III. 811.	59523 Aug. 01 III. 766.	63260 Juli 06 III. 627.	63274 April 04 III. 613.
59594 Nov. 04 III. 569.	59775 Jan. 05 III. 113.	63304 Juni 04 III. 144.	63309 Mai 05 III. 278.
59811 Febr. 99 III. 115.	59855 Mai 95 III. 695.	63310 Mai 05 III. 279.	63325 Nov. 05 III. 175.
59868 Mai 00 III. 147.	59874 April 05 III. 918.	63477 III. 553.	63485 Okt. 97 III. 906.
59964 April 90 III. 998.	59996 Nov. 02 III. 168.	63507 Juli 05 III. 603.	63534 Juli 01 III. 882.

¹⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co.

63567 Nov. 98 III. 732.	63593 April 06 III. 8.	66808 März 99 III. 931.	66811 März 07 III. 261.
63597 Sept. 04 III. 661.	63618 Sept. 05 III. 949.	66838 April 07 III. 791.	66866 Jan. 94 III. 980.
63692 Mai 05 III. 200.	63693 Mai 05 III. 201.	66873 III. 767.	66877 Sept. 94 III. 994.
63743 Sept. 06 III. 128.	63844*) Juli 03 III. 174.	66886 April 94 III. 318.	66917 Aug. 05 III. 234.
63951 Nov. 03 III. 762.	63952 Dez. 00 III. 665.	66975 Mai 95 III. 637.	
63956 April 98 III. 491.		67000 Juli 99 III. 505.	67001 III. 76.
64017 Nov. 04 III. 569.	64065 Juli 98 III. 541.	67013 Dez. 04 III. 114.	67017 Aug. 03 III. 456.
64180 Mai 95 III. 882.	64217 Juli 06 III. 144.	67018 Aug. 97 III. 47.	67061 Mai 05 III. 202.
64270 Sept. 00 III. 140.	64306 Sept. 06 III. 129.	67062 Dez. 05 III. 466.	67063 Mai 05 III. 203.
64346 Nov. 92 III. 13.	64347 Juli 94 III. 840.	67074 Dez. 93 III. 804.	67102 Nov. 06 III. 254.
64387 April 95 III. 666.	64398 Okt. 04 III. 672.	67104 Okt. 04 III. 673.	67115 Juni 97 III. 345.
64405 März 04 III. 872.	64418 Okt. 05 III. 205.	67126 Sept. 04 III. 292.	67128 Okt. 94 III. 105.
64426 Febr. 94 III. 885.	64434 Aug. 97 III. 742.	67198 Juli 97 III. 346.	67213 Dez. 98 III. 927.
64444 Aug. 98 III. 928.	64510 April 03 III. 789.	67232 Febr. 99 III. 135.	67240 April 07 III. 793.
64602 Juli 98 III. 682.	64624 März 04 III. 900.	67255 Aug. 01 III. 892.	67258 Dez. 97 III. 737.
64736 Mai 03 III. 155.	64816 März 96 III. 990.	67259 Okt. 04 III. 581.	67261 Okt. 04 III. 582.
64832 Aug. 96 III. 976.	64859 Okt. 93 III. 445.	67339 Mai 03 III. 331.	67426 Sept. 04 III. 557.
64876 Sept. 05 III. 235.	64908 Mai 94 III. 40.	67429 Sept. 05 III. 126.	67434 Mai 94 III. 80.
64909 Mai 93 III. 284.	64923 Febr. 94 III. 989.	67470 März 07 III. 252.	67478 Mai 07 III. 90.
64946 Jan. 06 III. 151.	64979 Aug. 94 III. 425.	67563 Mai 05 III. 460.	67568 März 99 III. 909.
64993 Juli 03 III. 343.		67609 April 04 III. 291.	67648 III. 12.
65000 Jan. 95 III. 367.	65017 III. 116.	67649 März 93 III. 800.	67696 Juli 95 III. 827.
65049 Jan. 94 III. 805.	65055 Febr. 97 III. 659.	67811 Nov. 97 III. 954.	67829 Sept. 04 III. 447.
65077 April 04 III. 548.	65080 Aug. 97 III. 731.	67844*) Juli 03 III. 174.	67893 Aug. 95 III. 827.
65102 Juli 02 III. 959.	65110 ¹⁾ Juli 02 III. 960.	67923 Nov. 94 III. 867.	67991 Mai 96 III. 638.
65111 ²⁾ Juli 02 III. 959.	65131 Juli 95 III. 826.	68004 Mai 07 III. 91.	68011 Mai 07 III. 91.
65143 Juni 98 III. 535.	65182 Okt. 05 III. 207.	68022 Sept. 04 III. 561.	68047 Nov. 03 III. 763.
65195 Mai 00 III. 173.	65212 März 99 III. 44.	68048 Nov. 03 III. 763.	68111 Mai 01 III. 831.
65230 April 93 III. 763.	65236 Febr. 96 III. 56.	68112 Sept. 05 III. 237.	68113 Juli 05 III. 219.
65240 April 94 III. 41.	65259 Dez. 95 III. 929.	68114 Juli 05 III. 220.	68123 Juli 05 III. 222.
65262 Okt. 06 III. 769.	65273 Dez. 06 III. 563.	68141 Febr. 98 III. 359.	68144 Sept. 00 III. 141.
65282 Mai 99 III. 176.	65316 Aug. 95 III. 829.	68159 Dez. 98 III. 933.	68171 Jan. 04 III. 785.
65347 Sept. 05 III. 949.	65375 Okt. 05 III. 208.	68176 Dez. 99 III. 843.	68232 Dez. 95 III. 478.
65393 Juni 98 III. 866.	65402 Sept. 06 III. 752.	68237 Juni 98 III. 711.	68240 Juni 98 III. 932.
65453 Okt. 05 III. 209.	65480 Nov. 03 III. 657.	68291 Okt. 06 III. 130.	68303 Okt. 04 III. 638.
65515 April 94 III. 739.	65569 Sept. 05 III. 236.	68344 Dez. 00 III. 667.	68372 Mai 05 III. 280.
65584 Jan. 00 III. 995.	65650 Aug. 05 III. 234.	68381 Sept. 01 III. 137.	68419 Okt. 93 III. 974.
65651 März 06 III. 675.	65733 Jan. 06 III. 119.	68462 Okt. 04 III. 674.	68464 Okt. 94 III. 105.
65739 III. 97.	65826 Mai 99 III. 993.	68474 Juli 96 III. 194.	68529 April 95 III. 776.
65834 Juli 97 III. 736.	65850 Nov. 94 III. 986.	68557 Sept. 05 III. 384.	68558 Sept. 05 III. 384.
65863 Mai 01 III. 740.	65894 April 04 III. 338.	68564 März 96 III. 486.	68574 Okt. 99 III. 877.
65937 April 04 III. 897.	65947 Mai 99 III. 966.	68583 Dez. 98 III. 66.	68649 Mai 99 III. 249.
65952 Juni 04 III. 164.	65985 III. 295.	68665 Nov. 94 III. 83.	68697 Okt. 94 III. 991.
65997 April 04 III. 444.		68706 Jan. 98 III. 914.	68707 Dez. 94 III. 996.
66021 Okt. 04 III. 577.	66060 März 99 III. 45.	68708 Dez. 98 III. 904.	68713 März 99 III. 930.
66072 Sept. 05 III. 126.	66125 III. 104.	68719 Sept. 94 III. 922.	68721 Sept. 06 III. 464.
66153 Juli 05 III. 215.	66238 April 05 III. 177.	68775 Okt. 05 III. 209.	68809 III. 807.
66241 März 99 III. 63.	66351 März 06 III. 677.	68865 Okt. 06 III. 132.	68875 Jan. 94 III. 399.
66354 April 95 III. 498.	66361 Juli 06 III. 352.	68908 Juni 04 III. 293.	68920 Aug. 96 III. 28.
66371 Juni 98 III. 555.	66434 Juni 06 III. 642.	68944 Okt. 95 III. 844.	68953 III. 706.
66461 Nov. 95 III. 951.	66511 Mai 00 III. 102.	68960 Aug. 97 III. 822.	68976 Aug. 93 III. 103.
66550 Aug. 93 III. 913.	66610 April 01 III. 929.	69006 Febr. 00 III. 55.	69013 Mai 05 III. 204.
66611 Juni 95 III. 271.	66612 März 99 III. 930.	69035 ³⁾ Juli 02 III. 961.	69039 Febr. 02 III. 9.
66644 März 98 III. 17.	66688 Okt. 04 III. 578.	69072 Dez. 03 III. 881.	69073 Dez. 98 III. 903.
66693 Okt. 04 III. 580.	66705 März 99 III. 931.	69074 Nov. 02 III. 169.	69090 Dez. 98 III. 978.
66712 Febr. 99 III. 134.	66737 Aug. 96 III. 27.	69095 Mai 05 III. 588.	69096 Nov. 98 III. 314.
66786 April 94 III. 807.	66791 Okt. 03 III. 155.	69115 Dez. 98 III. 10.	69116 Jan. 03 III. 847.

¹⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., April 1895. ²⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., April 1895.

³⁾ Übertragen auf Friedr. Bayer & Co., April 1895. *) Im Text (III 174) irrtümlich 67844 statt 63844.

69138 Jan. 00 III. 967.	69155 Okt. 06 III. 772.	71296 Jan. 03 III. 344.	71302 III. 678.
69166 Okt. 04 III. 639.	69188 Okt. 02 III. 397.	71306 Mai 06 III. 232.	71312 März 95 III. 857.
69190 Sept. 06 III. 465.	69199 Febr. 03 III. 161.	71314 März 01 III. 504.	71320 Aug. 04 III. 89.
69228 Jan. 94 III. 1000.	69250 Mai 99 III. 37.	71328 Aug. 96 III. 14.	71329 Juli 00 III. 551.
69265 April 04 III. 753.	69289 April 06 III. 836.	71346 Okt. 99 III. 878.	71362 Juni 04 III. 294.
69327 März 96 III. 886.	69328 März 00 III. 918.	71368 Febr. 96 III. 57.	71370 April 01 III. 106.
69357 Dez. 97 III. 506.	69384 Okt. 99 III. 877.	71377 Juli 96 III. 722.	71386 Jan. 07 III. 271.
69388 Okt. 05 III. 211.	69426 März 96 III. 887.	71425 Okt. 95 III. 841.	71435 Nov. 06 III. 255.
69445 April 95 III. 778.	69458 Juni 06 III. 476.	71442 März 95 III. 631.	71446 Okt. 03 III. 856.
69518 Juni 98 III. 424.	69541 Dez. 98 III. 26.	71487 Juli 03 III. 682.	71490 März 07 III. 179.
69546 April 95 III. 368.	69554 Okt. 98 III. 140.	71494 Sept. 01 III. 423.	71495 Sept. 00 III. 423.
69555 Juli 07 II. 433.	69596 April 03 III. 60.	71556 III. 19.	71665 Juli 06 III. 354.
69636 III. 285.	69654 Okt. 06 III. 133.	71576 Sept. 05 III. 950.	71666 Juli 06 III. 355.
69708 Aug. 97 III. 824.	69722 Aug. 05 III. 468.	71797 Juli 94 III. 975.	71836 Juli 05 III. 449.
69740 Jan. 98 III. 507.	69777 Febr. 05 III. 39.	71964 April 06 III. 244.	71969 Juni 96 III. 20.
69785 Aug. 95 III. 320.	69820 Sept. 05 III. 386.	72032 April 05 III. 111.	72049 Nov. 02 III. 985.
69835 Okt. 05 III. 211.	69842 Juli 05 III. 223.	72101 Juli 95 III. 986.	72173 April 06 III. 48.
69863 Dez. 01 III. 146.	69883 März 99 III. 933.	72204 Mai 06 III. 239.	72222 Mai 01 III. 493.
69930 März 94 III. 943.	69933 Juli 05 III. 224.	72226 Mai 98 III. 195.	72253 Aug. 95 III. 46.
69934 Juli 05 III. 226.	69948 Mai 94 III. 81.	72336 Sept. 98 III. 435.	72343 Juli 97 III. 346.
69963 Jan. 06. III. 467.		72391 April 00 III. 733.	72392 April 00 III. 734.
70015 III. 605.	70019 März 06 III. 454.	72393 Juni 97 III. 734.	72394 Juli 03 III. 735.
70031 Dez. 05 III. 605.	70054 Sept. 07 III. 839.	72395 Aug. 00 III. 743.	72431 Aug. 96 III. 28.
70055 Febr. 95 III. 951.	70056 Febr. 06 III. 953.	72446 Dez. 98 III. 272.	72490 März 99 III. 76.
70058 März 94 III. 874.	70065 Juni 04 III. 293.	72544 Dez. 98 III. 790.	72552 April 06 III. 245.
70147 Juni 98 III. 741.	70158 Aug. 97 III. 825.	72576 April 05 III. 178.	72584 April 06 III. 472.
70201 Dez. 05 III. 692.	70234 Mai 06 II. 230.	72600 Juli 01 III. 899.	72665 Juli 98 III. 481.
70250 Mai 07 III. 911.	70274 Sept. 94 III. 869.	72685 Nov. 06 III. 256.	72806 Nov. 05 III. 854.
70285 Sept. 93 III. 480.	70296 Okt. 96 III. 420.	72808 Jan. 00 III. 84.	72824 Juli 98 III. 936.
70345 Jan. 05 III. 602.	70349 April 07 III. 513.	72833 März 99 III. 427.	72840 Aug. 07 III. 888.
70393 März 06 III. 603.	70402 Dez. 04 III. 80.	72867 Aug. 07 III. 643.	72898 Sept. 05 III. 127.
70459 Sept. 94 III. 924.	70483 Okt. 03 III. 855.	72942 ¹⁾ Jan. 01 III. 964.	72990 April 01 III. 107.
70487 Mai 01 III. 832.	70515 März 07 III. 262.	72996 III. 872.	72998 Juli 03 III. 880.
70519 Jan. 02 III. 833.	70537 März 99 III. 162.	72999 ²⁾ Mai 08 III. 8.	
70541 Dez. 94 III. 997.	70612 Febr. 95 III. 555.	73048 Dez. 05 III. 473.	73076 Mai 00 III. 496.
70614 April 07 III. 825.	70659 Sept. 04 III. 584.	73088 III. 907.	73089 Mai 08 III. 889.
70665 März 07 III. 253.	70678 Nov. 07 III. 795.	73092 Okt. 00 III. 115.	73112 Sept. 01 III. 138.
70714 April 06 III. 837.	70718 Okt. 94 III. 52.	73115 Nov. 98 III. 315.	73117 Juli 97 III. 963.
70780 Dez. 05 III. 457.	70782 März 05 III. 266.	73123 Mai 96 III. 723.	73125 Febr. 06 III. 953.
70788 Nov. 07 III. 59.	70803 März 06 III. 242.	73126 Mai 04 III. 108.	73128 April 98 III. 467.
70806 Jan. 08 III. 243.	70813 März 99 III. 995.	73145 ³⁾ Jan. 01 III. 966.	73147 Aug. 98 III. 85.
70857 Okt. 96 III. 425.	70862 Sept. 98 III. 34.	73155 Juli 95 III. 946.	73165 April 97 III. 864.
70867 Febr. 02 III. 503.	70885 März 07 III. 598.	73170 April 03 III. 596.	73178 Nov. 98 III. 1001.
70890 Okt. 03 III. 482.	70905 April 05 III. 110.	73251 Mai 06 III. 761.	73267 Mai 96 III. 83.
70908 Aug. 04 III. 88.	70935 April 04 III. 291.	73276 Jan. 08 III. 488.	73279 Juni 98 III. 821.
70983 Dez. 98 III. 716.		73285 März 00 III. 920.	73303 Febr. 08 III. 162.
71015 Okt. 06 III. 774.	71147 März 03 III. 380.	73321 Aug. 04 III. 601.	73334 Sept. 04 III. 295.
71156 Sept. 03 III. 159.	71157 III. 480.	73349 Juni 01 III. 759.	73354 Nov. 97 III. 954.
71158 April 07 III. 515.	71159 Nov. 93 III. 910.	73369 III. 745.	73377 Jan. 08 III. 286.
71160 Nov. 93 III. 744.	71162 Nov. 01 III. 899.	73378 Juni 95 III. 519.	73381 Juni 97 III. 446.
71168 April 07 III. 516.	71178 Aug. 97 III. 680.	73451 März 07 III. 182.	73452 III. 835.
71182 Nov. 97 III. 693.	71198 Sept. 01 III. 592.	73460 Febr. 08 III. 787.	73502 Juli 97 III. 511.
71199 Mai 06 III. 607.	71202 Aug. 97 III. 650.	73551 Okt. 04 III. 572.	73556 Juni 00 III. 360.
71228 Aug. 96 III. 693.	71229 Aug. 96 III. 645.	73573 Mai 07 III. 183.	73605 Febr. 06 III. 246.
71230 Aug. 96 III. 647.	71250 Sept. 05 III. 386.	73607 Dez. 05 III. 455.	73684 April 08 III. 246.
71253 März 94 III. 945.	71258 März 99 III. 838.	73687 Juli 05 III. 282.	73700 Juni 01 III. 969.
71260 April 96 III. 848.	71261 März 99 III. 934.	73704 Mai 08 III. 955.	73717 Aug. 06 III. 158.

¹⁾ Übertragen auf Ad. Claus, August 1897. ²⁾ Übertragen auf chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Juni 1900. ³⁾ Übertragen auf Ad. Claus, August 1897.

73741 <i>Mai 06</i> III. 470.	73793 <i>Juli 00</i> III. 893.	75755 <i>Juli 95</i> III. 519.	75762 <i>Juli 03</i> IV. 873.
73804 <i>Sept. 98</i> III. 912.	73812 <i>Dez. 99</i> III. 15.	75803 <i>Mai 01</i> IV. 197.	75806 <i>Juli 95</i> III. 324.
73860 <i>Juni 98</i> III. 268.	73880 <i>Mai 07</i> III. 184.	75819 <i>April 95</i> IV. 30.	75830 <i>Aug. 98</i> IV. 153.
73901 <i>Sept. 06</i> III. 552.	73942 <i>Juli 05</i> III. 228.	75847 <i>Febr. 96</i> III. 979.	75854 <i>Mai 99</i> III. 22.
73946 <i>März 99</i> III. 77.	73951 <i>März 99</i> III. 78.	75911 <i>Nov. 04</i> IV. 381.	75915 <i>Juni 95</i> III. 921.
73961 <i>Mai 98</i> III. 196.		75929 <i>Juli 06</i> IV. 383.	75933 <i>Sept. 04</i> IV.1041.
74014 <i>Sept. 03</i> III. 160.	74017 <i>Sept. 98</i> III. 876.	75962 IV. 548.	75975 <i>Jan. 01</i> III. 942.
74045 <i>Nov. 98</i> III. 979.	74058 <i>Mai 94</i> III. 35.	75992 III. 788.	
74059 <i>April 04</i> III. 756.	74060 <i>April 04</i> III. 757.	76061 <i>Okt. 95</i> IV.1272.	76072 <i>Okt. 00</i> IV. 181.
74111 <i>April 98</i> III. 58.	74177 <i>Mai 08</i> III. 499.	76073 <i>Aug. 07</i> IV. 209.	76086 <i>Dez. 05</i> IV.1205.
74196 <i>Febr. 95</i> III. 38.	74198 <i>April 95</i> III. 779.	76118 IV. 838.	76127 <i>April 98</i> III. 746.
74209 <i>Juli 02</i> III. 988.	74212 <i>März 07</i> III. 263.	76128 <i>Mai 05</i> IV.1321.	76131 <i>Juli 95</i> IV.1238.
74353 <i>Juli 05</i> III. 229.	74386 <i>Aug. 96</i> III. 29.	76133 <i>Sept. 03</i> IV.1119.	76230 <i>März 99</i> IV. 522.
74391 <i>Okt. 03</i> III. 381.	74431 <i>Dez. 04</i> III. 264.	76248 <i>Dez. 99</i> IV.1157.	76262 <i>Nov. 06</i> III. 257.
74433 <i>Dez. 98</i> III. 866.	74493 <i>April 96</i> III. 847.	76280 <i>Mai 98</i> IV. 270.	76349 <i>März 99</i> IV.1105.
74516 <i>April 95</i> III. 779.	74519 <i>März 03</i> III. 381.	76362 <i>Mai 99</i> IV. 11.	76395 <i>Mai 02</i> IV. 523.
74562 <i>Febr. 08</i> III. 266.	74593 <i>Jan. 06</i> III. 684.	76414 <i>April 08</i> IV. 594.	76415 <i>Okt. 96</i> IV. 87.
74598 <i>Juni 04</i> III. 264.	74602 <i>Aug. 95</i> III. 859.	76419 <i>März 03</i> IV. 107.	76433 <i>Mai 00</i> III. 978.
74619 <i>Jan. 02</i> III. 937.	74628 <i>März 07</i> III. 957.	76438 <i>Dez. 96</i> IV. 529.	76441 <i>März 96</i> IV. 152.
74629 <i>Febr. 97</i> III. 701.	74639 III. 20.	76491 <i>Febr. 99</i> IV. 80.	76493 IV. 135.
74642 <i>Aug. 96</i> III. 30.	74644 <i>Sept. 00</i> III. 423.	76504 <i>Dez. 98</i> III.1002.	76574 <i>Dez. 98</i> IV. 17.
74688 <i>Juli 05</i> III. 440.	74690 <i>Nov. 05</i> III. 387.	76595 <i>Okt. 02</i> IV. 518.	76596 <i>Okt. 97</i> IV.1268.
74691 <i>Dez. 99</i> III. 844.	74699 <i>Sept. 98</i> III. 587.	76597 <i>Mai 99</i> III. 845.	76771 <i>Dez. 95</i> IV. 125.
74726 <i>März 95</i> III. 767.	74744 <i>Mai 05</i> III. 435.	76798 <i>Mai 96</i> IV.1199.	76816 <i>Febr. 03</i> III.1004.
74748 <i>Okt. 94</i> III. 865.	74775 <i>April 95</i> III. 707.	76881 <i>Sept. 03</i> III. 902.	76922 IV. 344.
74782 <i>Jan. 01</i> III. 518.	74821 <i>Nov. 95</i> III. 977.	76923 <i>Juni 00</i> IV. 455.	76931 <i>Mai 05</i> IV. 214.
74858 <i>Dez. 98</i> III. 936.	74879 <i>Okt. 02</i> III. 422.	76937 <i>Febr. 08</i> IV. 485.	76941 <i>Nov. 06</i> IV. 285.
74885 <i>Aug. 98</i> III. 894.	74912 <i>Jan. 02</i> III. 939.	76982 III. 863.	
74918 <i>Juli 05</i> III. 390.		77116 <i>Aug. 00</i> III. 326.	77118 <i>Nov. 00</i> III. 429.
75015 <i>Jan. 06</i> III. 605.	75017 <i>Okt. 03</i> III. 356.	77120 <i>April 08</i> III. 394.	77131 <i>März 03</i> IV. 106.
75018 III. 389.	75044 <i>Febr. 95</i> III. 520.	77135 <i>Febr. 02</i> IV. 190.	77157 III. 480.
75054 <i>Juni 98</i> III. 268.	75055 <i>Okt. 05</i> III. 452.	77160 <i>Aug. 07</i> IV. 709.	77168 IV. 9.
75062 III. 891.	75066 <i>Okt. 97</i> III. 476.	77169 <i>Sept. 06</i> III.1007.	77174 <i>Aug. 99</i> IV.1198.
75071 <i>Dez. 98</i> III. 185.	75076 <i>Juni 07</i> III. 241.	77179 <i>Okt. 05</i> IV. 330.	77192 <i>Jan. 03</i> IV. 37.
75084 <i>Okt. 03</i> III. 429.	75097 <i>Juni 04</i> III. 474.	77226 <i>Juli 06</i> IV. 283.	77227 <i>Jan. 06</i> III. 324.
75099 <i>Juli 03</i> III. 736.	75120 <i>Mai 08</i> III. 890.	77228 <i>Juli 06</i> IV. 385.	77256 <i>Nov. 95</i> IV. 800.
75127 <i>Sept. 95</i> III. 394.	75138 <i>Nov. 03</i> III. 95.	77264 <i>Mai 99</i> IV.1332.	77272 <i>Nov. 96</i> IV.1180.
75142 <i>April 98</i> III. 492.	75153 <i>März 07</i> III. 466.	77278 <i>Mai 01</i> IV. 17.	77285 <i>Okt. 04</i> IV. 548.
75234 <i>Juli 05</i> III. 392.	75243 <i>Juli 05</i> IV. 392.	77296 <i>Dez. 97</i> III.1005.	77299 <i>Juli 03</i> IV.1294.
75258 <i>Juli 99</i> III. 698.	75260 <i>Juni 01</i> III. 53.	77301 <i>Dez. 98</i> IV.1191.	77310 <i>März 95</i> IV.1271.
75261 <i>Juni 99</i> III. 54.	75264 <i>Okt. 95</i> III. 898.	77311 <i>März 99</i> IV. 271.	77317 <i>März 99</i> IV.1118.
75288 <i>Dez. 05</i> III. 260.	75292 <i>Dez. 98</i> III. 37.	77320 <i>März 99</i> IV.1106.	77328 <i>Okt. 00</i> IV. 182.
75293 <i>April 03</i> III. 632.	75296 <i>April 08</i> III. 500.	77329 <i>März 99</i> IV. 173.	77330 <i>Jan. 07</i> IV. 346.
75298 <i>Mai 08</i> III. 956.	75317 <i>Okt. 06</i> III. 450.	77348 <i>Dez. 94</i> IV.1151.	77351 <i>Sept. 05</i> IV.1201.
75319 <i>Nov. 00</i> III. 428.	75326 <i>Mai 03</i> III. 812.	77353 <i>März 00</i> IV. 34.	77354 <i>Jan. 00</i> IV.1311.
75327 <i>Jan. 08</i> IV. 857.	75334 <i>Jan. 95</i> III. 81.	77355 <i>Sept. 99</i> IV. 827.	77397 <i>März 99</i> IV.1333.
75356 <i>Okt. 04</i> III. 574.	75357 <i>Nov. 04</i> III. 570.	77420 <i>Okt. 97</i> IV. 269.	77425 IV. 766.
75369 <i>Aug. 97</i> III. 810.	75373 <i>Nov. 99</i> III. 93.	77435 <i>Juli 03</i> IV.1262.	77437 <i>Juli 95</i> IV.1206.
75378 <i>Jan. 01</i> III. 941.	75411 <i>Dez. 00</i> III. 669.	77446 <i>Mai 05</i> IV. 521.	77452 IV. 495.
75432 <i>April 06</i> III. 484.	75455 III. 19.	77522 ¹⁾ <i>Febr.00</i> IV. 621.	77536 <i>Juni 96</i> IV. 87.
75456 <i>April 97</i> IV.1112.	75469 <i>Jan. 08</i> III. 690.	77551 <i>Mai 05</i> IV. 744.	77552 <i>Okt. 06</i> IV.1065.
75490 IV. 337.	75500 <i>Sept. 03</i> IV. 240.	77557 <i>Febr. 96</i> IV.1204.	77559 <i>März 03</i> IV. 34.
75528 <i>Mai 07</i> IV. 251.	75529 <i>Mai 07</i> IV. 252.	77563 <i>April 96</i> IV. 42.	77596 <i>April 98</i> IV. 536.
75551 <i>Aug. 06</i> III. 585.	75571 <i>Febr. 08</i> IV. 717.	77597 <i>Mai 95</i> IV. 29.	77625 <i>Febr. 99</i> IV. 943.
75611 <i>Nov. 95</i> IV.1172.	75633 <i>Nov. 98</i> IV. 504.	77703 <i>März 05</i> IV. 748.	77720 <i>Juni 00</i> IV. 338.
75634 <i>Nov. 96</i> IV. 505.	75674 <i>Sept. 99</i> IV. 825.	77721 <i>Nov. 06</i> IV. 281.	77802 <i>Juli 98</i> IV. 481.
75710 <i>Jan. 08</i> IV. 577.	75738 <i>Mai 05</i> IV. 742.	77804 <i>Aug. 99</i> IV. 708.	77806 <i>Juni 01</i> IV. 54.
75743 <i>Sept. 03</i> IV. 714.	75753 <i>Mai 02</i> IV. 478.	77818 <i>Juni 98</i> IV. 304.	77866 <i>April 08</i> IV. 595.

1) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901.

77885 Okt. 03 IV. 477.	77937 Nov. 04 IV. 551.	79780 IV. 948.	79802 Okt. 98 IV. 704
77996 Mai 05 IV. 522.	77998 April 96 IV. 612.	79814 April 00 IV. 1182.	79815 Jan. 06 IV. 422.
78002 Mai 96 IV. 32.	78006 Febr. 99 IV. 81.	79816 Aug. 07 IV. 941.	79839 ⁴⁾ IV. 499.
78030 Juni 02 IV. 1206.	78043 Okt. 03	79856 Sept. 07 IV. 231.	79857 Juni 98 IV. 1182.
78162 Juni 97 IV. 832.	78222 Juli 06 IV. 387.	79858 Jan. 06 IV. 422.	79861 Dez. 95 IV. 1035.
78225 ¹⁾ Aug. 04 IV. 1016.	78309 Sept. 99 IV. 35.	79863 Dez. 98 IV. 1134.	79864 März 97 IV. 1209.
78317 Febr. 00 IV. 622.	78377 Juni 02 IV. 1036.	79865 Juni 01 IV. 56.	79868 Juli 03 IV. 1175.
78409 Febr. 96 IV. 785.	78493 Jan. 96 IV. 793.	79870 Juli 96 IV. 1208.	79871 Juni 98 IV. 1143.
78497 April 08 IV. 426.	78552 Aug. 01 III. 1009.	79877 Juni 02 IV. 1038.	79885 Dez. 03 IV. 26.
78569 Dez. 05 IV. 538.	78573 IV. 20.	79910 IV. 733.	79952 Aug. 06 IV. 729.
78601 IV. 452.	78603 Nov. 99 IV. 535.	79953 Dez. 03 IV. 439.	79954 Dez. 03 IV. 441.
78604 Dez. 03 IV. 604.	78625 Juni 99 IV. 924.	79960 Juli 06 IV. 389.	79972 Juli 06 IV. 391.
78642 Okt. 05 IV. 331.	78708 Juni 98 IV. 152.	79983 Nov. 97 IV. 448.	
78710 Aug. 02 IV. 484.	78725 IV. 1324.	80003 Febr. 06 IV. 864.	80007 April 03 IV. 1312.
78748 Dez. 95 IV. 372.	78772 Juni 02 IV. 305.	80044 Juli 01 IV. 1148.	80065 Dez. 96 IV. 257.
78808 III. 84.	78829 IV. 55.	80070 IV. 949.	80095 Febr. 01 IV. 943.
78831 IV. 732.	78834 III. 43.	80118 Dez. 02 IV. 1308.	80153 Okt. 07 IV. 242.
78835 März 02 IV. 1324.	78852 März 95 IV. 454.	80158 Juli 03 IV. 1295.	80165 Okt. 98 IV. 146.
78854 April 08 IV. 596.	78861 IV. 270.	80195 Aug. 97 IV. 1287.	80216 April 98 IV. 1315.
78874 IV. 658.	78875 März 05 IV. 803.	80223 Sept. 95 IV. 825.	80234 Dez. 03 IV. 762.
78877 April 01 IV. 779.	78879 IV. 1230.	80260 Sept. 03 IV. 1120.	80263 Febr. 06 IV. 668.
78880 Mai 98 IV. 1114.	78882 Juli 99 IV. 115.	80282 Sept. 01 IV. 216.	80315 Juli 05 IV. 549.
78889 Juli 07 III. 861.	78903 März 96 IV. 1189.	80323 Juli 95 IV. 67.	80399 IV. 1122.
78910 Juni 03 IV. 122.	78924 Mai 05 III. 60.	80407 Jan. 01 IV. 335.	80409 Jan. 03 IV. 686.
78928 IV. 332.	78937 Juni 01 IV. 929.	80417 Nov. 06 IV. 571.	80421 April 00 IV. 986.
78967 Jan. 04 III. 1009.		80434 ⁴⁾ IV. 489.	80464 Jan. 04 IV. 605.
79014 IV. 569.	79028 März 01 IV. 147.	80466 Juni 95 IV. 27.	80498 März 99 IV. 1284.
79029 Aug. 02 IV. 759.	79030 Aug. 02 IV. 761.	80501 IV. 1144.	80510 Aug. 07 IV. 210.
79054 April 03 IV. 589.	79055 April 04 IV. 526.	80520 April 97 IV. 30.	80532 März 03 IV. 483.
79082 April 99 III. 702.	79086 Dez. 98 IV. 1191.	80568 Juli 03 IV. 1177.	80625 Mai 96 IV. 977.
79087 Dez. 98 IV. 1313.	79093 Mai 97 IV. 1335.	80626 Mai 96 IV. 978.	80662 Juni 97 IV. 676.
79098 Juni 98 IV. 1165.	79098 Sept. 95 IV. 1173.	80667 Okt. 04 IV. 549.	80668 IV. 561.
79103 Nov. 95 IV. 800.	79120 April 98 IV. 112.	80669 Febr. 99 III. 136.	80711 Juli 02 IV. 1306.
79121 Sept. 05 IV. 1202.	79122 Mai 00 IV. 493.	80713 April 00 IV. 1266.	80737 Juli 05 IV. 473.
79132 April 02 IV. 527.	79165 Okt. 04 IV. 750.	80739 Dez. 98 IV. 1314.	80741 IV. 564.
79166 Okt. 04 IV. 751.	79168 Okt. 95 IV. 259.	80744 April 08 IV. 485.	80747 Aug. 98 IV. 151.
79171 März 99 IV. 827.	79172 Juni 00 IV. 456.	80758 Okt. 02 IV. 376.	80768 Okt. 99 IV. 1138.
79173 März 99 IV. 1140.	79174 Mai 98 IV. 1154.	80777 Sept. 07 IV. 233.	80778 April 08 IV. 429.
79189 April 08 IV. 428.	79206 Sept. 98 IV. 833.	80814 Nov. 03 IV. 1069.	80816 April 99 V. 957.
79207 Sept. 98 IV. 835.	79208 Sept. 04 IV. 349.	80817 Dez. 04 IV. 116.	80843 April 96 IV. 1154.
79214 Nov. 03 IV. 829.	79241 ²⁾ Dez. 07 III. 809.	80851 Mai 05 IV. 747.	80853 Okt. 04 IV. 554.
79243 Juni 97 IV. 541.	79250 Juli 01 IV. 202.	80878 Jan. 06 IV. 578.	80888 Aug. 03 IV. 523.
79263 Juni 02 IV. 1037.	79320 Mai 05 IV. 215.	80889 Sept. 04 IV. 525.	80912 Juli 99 IV. 968.
79385 Juni 98 IV. 1142.	79390 Sept. 97 IV. 221.	80950 Aug. 96 IV. 195.	80973 IV. 855.
79406 IV. 345.	79409 Juli 95 IV. 1031.	80977 Sept. 05 IV. 83.	80978 Juni 01 IV. 57.
79410 Juli 97 IV. 446.	79425 Juni 97 IV. 707.	80982 Okt. 98 IV. 212.	80986 Nov. 95 IV. 104.
79471 Mai 05 IV. 746.	79505 Nov. 98 IV. 31.	81036 Juni 99 IV. 709.	81039 Juli 01 IV. 678.
79514 Aug. 98 IV. 91.	79539 Juli 06 IV. 387.	81042 Sept. 05 IV. 177.	81048 Juni 02 IV. 1040.
79540 Juli 06 IV. 389.	79563 Nov. 01 III. 1005.	81056 Juli 03 IV. 233.	81068 Aug. 98 IV. 126.
79564 Dez. 03 IV. 437.	79566 Febr. 08 IV. 530.	81071 Sept. 98 IV. 1281.	81109 Okt. 00 IV. 797.
79570 Dez. 06 IV. 397.	79571 Febr. 03 IV. 506.	81110 Jan. 05	81129 Juli 96 IV. 43.
79577 Juli 97 IV. 565.	79583 Sept. 01 IV. 802.	81134 IV. 659.	81152 Nov. 04 IV. 752.
79585 Juni 02 IV. 1037.	79644 April 03 IV. 767.	81202 IV. 661.	81203 IV. 663.
79673 Dez. 98 IV. 248.	79680 Sept. 05 IV. 375.	81204 IV. 664.	81206 IV. 665.
79693 ³⁾ Juni 06 IV. 162.	79703 IV. 1044.	81209 Okt. 01 IV. 117.	81210 ⁵⁾ IV. 118.
79718 Okt. 97 IV. 1270.	79727 Mai 99 IV. 884.	81230 IV. 334.	81241 Mai 06 IV. 772.
79731 Sept. 97 IV. 63.	79768 IV. 293.	81242 IV. 476.	81244 IV. 295.

1) Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Mai 1900. 2) Übertragen auf Farbwerke Mühlheim, August 1897; zurück auf Kalle Mai 1898. 3) Übertragen auf Farbwerke Höchst, April 1899. 4) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901. 5) Übertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

81245	IV. 296.	81264	April 04 IV. 253.	83089	Nov. 03 IV. 829.	83098	Sept. 01 IV. 693.
81281	IV. 149.	81282	März 06 IV. 558.	83101	Febr. 97 IV. 446.	83124	Dez. 97 IV. 12.
81297	Aug. 95 IV. 127.	81298	Aug. 96 IV. 121.	83146	Mai 98 IV. 529.	83148	Juli 97 IV. 1116.
81333	Dez. 00 IV. 150.	81352	März 99 IV. 1285.	83159	Jan. 99 IV. 84.	83216	April 00 IV. 985.
81371	Mai 02 IV. 479.	81374	Juli 00 IV. 204.	83244	Febr. 00 IV. 972.	83269	März 97 IV. 462.
81375	Dez. 05 IV. 1117.	81376	Okt. 00 IV. 798.	83312	Mai 97 IV. 805.	83432	Mai 05 IV. 110.
81431	Sept. 98 IV. 1325.	81443	März 99 IV. 1316.	83433	Nov. 96 IV. 53.	83439	Nov. 00 IV. 10.
81481	IV. 272.	81484	Mai 03 IV. 93.	83523	April 04 IV. 839.	83524	Sept. 05 IV. 1203.
81501	Juli 97 IV. 786.	81509	Sept. 96 IV. 836.	83525	Dez. 97 IV. 1017.	83530	Aug. 96 IV. 1243.
81516	Sept. 01 IV. 218.	81539	Mai 07 IV. 1175.	83534	IV. 856.	83538	Dez. 98 IV. 1161.
81573	April 03 IV. 769.	81621	Juni 01 IV. 58.	83544	Febr. 99 IV. 50.	83572 ¹⁾	Jan. 07 IV. 735.
81625	Juni 01 IV. 61.	81677	Sept. 01 IV. 220.	83963	Jan. 03 IV. 688.	83964	Mai 01 IV. 691.
81694	IV. 302.	81711	Sept. 95 IV. 831.	83965	März 01 IV. 569.	83967	März 97 IV. 464.
81741	April 06 IV. 341.	81742	IV. 338.	83969	Juni 97 IV. 503.	83970	März 97 IV. 464.
81743	Mai 96 IV. 1174.	81762	Dez. 95 IV. 542.	84063	Jan. 01 IV. 1146.	84064	Febr. 04 IV. 418.
81765	Sept. 95 IV. 1155.	81791	IV. 669.	84079	Juni 06 IV. 925.	84138	Nov. 98 IV. 44.
81819	März 96 IV. 1190.	81836	Okt. 04 IV. 874.	84139	Febr. 08 IV. 532.	84140	Febr. 08 IV. 534.
81843	März 06 IV. 837.	81914	Nov. 00 IV. 9.	84141	Jan. 00 IV. 90.	84142	Juli 98 IV. 1192.
81915	Nov. 97 IV. 712.	81928	Sept. 96 IV. 1095.	84143	März 98 IV. 113.	84145	IV. 1012.
81929	IV. 1096.	81938	März 01 IV. 568.	84230	Sept. 99 IV. 23.	84232	Dez. 07 III. 1013.
81957	Sept. 03 IV. 242.	81958	April 03 IV. 254.	84233	III. 1014.	84289	April 96 IV. 694.
81959	IV. 273.	81960	IV. 274.	84292	Nov. 03 IV. 914.	84293	April 00 IV. 449.
81961	IV. 275.	81962	IV. 276.	84294	April 00 IV. 451.	84336	Juli 03 IV. 1296.
81963	Sept. 04 IV. 412.	81965	Mai 05 IV. 271.	84337	Jan. 98 IV. 447.	84378	Febr. 98 IV. 1188.
81970	April 98 IV. 35.			84379	Febr. 02 IV. 616.	84389	IV. 666.
82072	Okt. 04 IV. 875.	82074	Okt. 04 IV. 932.	84390	IV. 1002.	84442	März 99 IV. 419.
82075	April 04 IV. 1323.	82078	Aug. 96 IV. 134.	84460	Jan. 07 IV. 737.	84461	Febr. 97 IV. 1014.
82097	Mai 97 IV. 500.	82105	Dez. 98 IV. 1160.	84504	Sept. 04 IV. 414.	84505	IV. 300.
82140	Nov. 97 IV. 74.	82223	April 97 IV. 191.	84509	IV. 325.	84546	Juli 99 IV. 969.
82233	Sept. 05 IV. 469.	82240	Okt. 98 IV. 392.	84578	Aug. 97 IV. 1035.	84597	IV. 563.
82268	Juli 00 IV. 205.	82270	Sept. 00 IV. 206.	84607	Juli 97 IV. 182.	84609	IV. 667.
82285	IV. 865.	82346	Sept. 05 IV. 307.	84610	IV. 867.	84626	Sept. 97 IV. 1063.
82422	IV. 551.	82426	Okt. 98 IV. 105.	84627	Juni 99 IV. 714.	84632 ²⁾	März 04 IV. 1048.
82441	Aug. 99 IV. 1317.	82445	Juni 01 IV. 60.	84653	Mai 00 IV. 615.	84654	März 99 IV. 1153.
82446	Nov. 03 IV. 671.	82456	Jan. 01 IV. 688.	84655	Sept. 97 IV. 223.	84656	Jan. 01 IV. 245.
82563	IV. 519.	82570	Juli 00 IV. 205.	84657	Dez. 97. IV. 1022.	84658	Nov. 03 IV. 917.
82572	Jan. 08 IV. 859.	82574	Juni 04 IV. 347.	84659	IV. 1011.	84666	April 99 IV. 1264.
82593	IV. 1123.	82597	April 06 IV. 934.	84667	Mai 02 IV. 480.	84668	Okt. 03 IV. 477.
82626	April 96 IV. 813.	82627	Mai 05 IV. 109.	84701	Febr. 99 IV. 702.	84772	Juli 99 IV. 790.
82634	Aug. 01 IV. 207.	82635	Mai 05 IV. 110.	84773	Juli 03 IV. 233.	84774	IV. 279.
82640	Dez. 02 IV. 86.	82674	Sept. 01 IV. 748.	84775 ³⁾	IV. 499.	84828	Mai 99 IV. 114.
82653	April 06 IV. 1160.	82694	Okt. 04 IV. 876.	84849	Dez. 07 III. 1016.	84850	Juni 97 IV. 504.
82676	Juni 05 IV. 572.	82740	Juni 97 IV. 502.	84859	IV. 868.	84891	Nov. 98 IV. 46.
82724	IV. 949.	82748	Nov. 04 IV. 1054.	84892	Aug. 96 IV. 347.	84893	Juli 99 IV. 846.
82747	Okt. 97 IV. 1286.	82774	Okt. 01 IV. 779.	84951	Okt. 05 IV. 554.	84952	Okt. 03 IV. 576.
82765	März 98 IV. 108.	82820	Mai 96 IV. 979.	84953	Sept. 97 IV. 11.	84955	Nov. 03 IV. 175.
82816	IV. 1282.	82921	Juli 05 IV. 404.	84987	April 07 IV. 1260.	84988	Nov. 99 IV. 176.
82900	Okt. 05 IV. 552.	82924	Mai 98 IV. 1273.	84989	Okt. 05 IV. 353.	84990	Juni 98 IV. 229.
82922	Juli 05 IV. 474.	82938	Febr. 06 IV. 329.	84991	Juni 98 IV. 927.	84992	Sept. 04 IV. 416.
82927	Okt. 00 IV. 143.	82989	IV. 173.	84993	IV. 420.		
82966	Febr. 08 IV. 951.			85019	Nov. 03 IV. 694.	85058	Dez. 05 IV. 580.
83010	IV. 671.	83011	Juni 96 IV. 866.	85071	IV. 1032.	85196	IV. 1283.
83015	Dez. 06 IV. 991.	83042	April 98 IV. 359.	85198	Aug. 99 IV. 62.	85199	IV. 1043.
83043	Febr. 05 IV. 992.	83046	Dez. 07 III. 1011.	85212	Mai 07 IV. 1158.	85230	Juli 98 IV. 160.
83055	IV. 297.	83056	Jan. 96 IV. 1031.	85231	Okt. 02 IV. 376.	85232	Okt. 02 IV. 377.
83068	Dez. 98 IV. 340.	83085	IV. 298.	85233	Sept. 00 IV. 705.	85241	Juni 99 IV. 586.

¹⁾ Teilweise für nichtig erklärt durch Streichung von Anspruch 1. Entscheidung des Reichsgerichtes vom 3. Januar 1900. ²⁾ Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899. ³⁾ Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901.

85242 Okt. 07 IV. 243.	85328 Dez. 02 IV. 356.	87336 ⁶) Aug. 03 IV. 1106.	87337 März 99 IV. 79.
85330 ¹) IV. 1049.	85387 IV. 673.	87428 Mai 99 IV. 1170.	87429 Juni 04 IV. 584.
85388 März 99 IV. 76.	85389 Aug. 01 IV. 935.	87483 Febr. 00 IV. 789.	87484 März 01 IV. 710.
85390 IV. 360.	85490 Juli 98 IV. 1113.	87560 Okt. 02 IV. 378.	87583 Mai 00 IV. 782.
85491 Aug. 01 IV. 1263.	85493 Okt. 00 IV. 145.	87584 Juli 03 IV. 810.	87585 Juli 03 IV. 811.
85494 Juli 05 IV. 1032.	85565 IV. 154.	87614 März 07 IV. 1309.	87615 IV. 65.
85566 Nov. 00 IV. 1149.	85568 Aug. 98 IV. 1327.	87616 Mai 99 IV. 886.	87617 Juli 99 IV. 720.
85588 Mai 02 IV. 95.	85690 Nov. 05 IV. 806.	87618 Juli 99 IV. 721.	87619 Juli 99 IV. 722.
85757 Aug. 03 IV. 442.	85803 Juli 99 IV. 1162.	87620 März 99 IV. 336.	87667 Juli 00 IV. 85.
85805 Jan. 08 IV. 237.	85883 März 99 IV. 1200.	87668 ⁶) Aug. 02 IV. 1107.	87669 ⁶) Aug. 02 IV. 1108.
85885 Juli 03 IV. 234.	85929 Sept. 98 IV. 1097.	87670 Nov. 97 IV. 1103.	87671 April 08 IV. 436.
85930 ²) Sept. 03 IV. 1090.	85931 ³) IV. 260.	87729 Juni 07 IV. 283.	87785 Sept. 03 IV. 1091.
85932 Juni 06 IV. 804.	85988 Okt. 07 IV. 1166.	87812 Aug. 99 IV. 1098.	87897 Aug. 99 IV. 1186.
85989 Juli 05 IV. 158.		87899 Dez. 07 IV. 457.	87900 Dez. 07 IV. 458.
86009 IV. 976.	86068 Juli 99 IV. 111.	87901 Sept. 05 IV. 471.	87931 Aug. 97 IV. 1328.
86069 Nov. 00 IV. 1094.	86070 IV. 570.	87932 Nov. 97 IV. 1330.	87933 Jan. 01 IV. 132.
86071 Juli 99 IV. 719.	86096 März 99 IV. 1055.	87934 IV. 66.	87935 ⁷) Juni 02 IV. 486.
86097 Juni 05 IV. 90.	86100 Juni 98 IV. 928.	87970 Okt. 97 IV. 1101.	87971 Dez. 99 IV. 119.
86108 Jan. 05 IV. 1018.	86109 Aug. 96 IV. 393.	87972 Jan. 01 IV. 49.	87973 Aug. 07 IV. 863.
86110 IV. 878.	86148 IV. 1139.	87974 Sept. 97 IV. 1064.	87975 Sept. 04 IV. 418.
86150 IV. 308.	86151 IV. 280.	87976 Juli 99 IV. 848.	87977 IV. 248.
86198 Juni 99 IV. 953.	86199 IV. 1003.	87997 IV. 68.	
86200 Aug. 97 IV. 950.	86222 April 08 IV. 431.	88013 Juli 04 IV. 1020.	88029 IV. 1237.
86223 April 08 IV. 443.	86224 April 08 IV. 435.	88051 März 97 IV. 13.	88082 IV. 1232.
86225 Juni 05 IV. 225.	86250 IV. 88.	88083 Nov. 06 IV. 286.	88084 April 00 IV. 448.
86251 Okt. 99 IV. 1138.	86295 Nov. 99 IV. 36.	88085 Mai 03 IV. 219.	88114 IV. 1130.
86314 Juni 04 IV. 795.	86319 April 97 IV. 198.	88224 Sept. 98 IV. 1291.	88236 IV. 350.
86367 Juli 01 IV. 367.	86615 Febr. 00 IV. 494.	88270 Juli 07 IV. 1211.	88338 Mai 04 IV. 193.
86419 IV. 20.	86420 Febr. 04 IV. 843.	88365 Febr. 97 IV. 395.	88390 Sept. 03 IV. 1093.
86447 Juli 03 IV. 1297.	86448 Aug. 97 IV. 606.	88391 IV. 890.	88392 Juni 01 IV. 1052.
86449 Dez. 97 IV. 1329.	86450 Mai 99 IV. 988.	88433 Mai 00 IV. 1156.	88434 Nov. 98 IV. 617.
86539 IV. 312.	86561 Nov. 00 IV. 1150.	88336 April 97 IV. 1207.	88502 Juli 03 IV. 814.
86562 IV. 1249.	86608 Jan. 01 IV. 380.	88520 IV. 1147.	88547 IV. 817.
86630 IV. 301.	86706 Sept. 05 IV. 471.	88548 Mai 99 IV. 1171.	88557 Okt. 99 IV. 69.
86716 Juni 03 IV. 870.	86717 Dez. 07 IV. 456.	88595 Juli 99 IV. 850.	88596 Juli 99 IV. 853.
86789 April 04 IV. 1276.	86791 Jan. 99 IV. 961.	88597 Juli 99 IV. 854.	88675 Okt. 07 IV. 244.
86792 Jan. 99 IV. 958.	86811 IV. 333.	88841 IV. 1233.	88843 Juli 98 IV. 526.
86814 Okt. 00 IV. 1013.	86828 Okt. 04 IV. 878.	88846 Juli 03 IV. 844.	88847 März 04 IV. 357.
86848 Dez. 05 IV. 697.	86874 Sept. 98 IV. 136.	88848 IV. 1008.	88919 Okt. 07 IV. 1168.
86914 ⁴) Febr. 07 IV. 163.	86915 IV. 1005.	88949 Nov. 01 IV. 682.	88950 Jan. 00 IV. 1169.
86937 Nov. 02 IV. 689.	86940 Mai 04 IV. 993.	88952 IV. 133.	88954 IV. 404.
86943 Nov. 97 IV. 443.	86966 Juli 05 IV. 475.	89001 Jan. 01 IV. 409.	89027 IV. 322.
86967 Nov. 03 IV. 176.	86968 IV. 276.	89061 IV. 598.	89090 IV. 314.
86969 IV. 277.	86071 Nov. 06 IV. 407.	89091 Sept. 05 IV. 723.	89092 Nov. 03 IV. 239.
87003 Dez. 07 IV. 1024.	87023 IV. 1006.	89144 Aug. 07 IV. 288.	89242 Juli 99 IV. 592.
87024 IV. 1007.	87028 Nov. 02 IV. 238.	89243 Aug. 99 IV. 1100.	89244 Juni 99 IV. 140.
87059 Juni 99 IV. 1056.	87068 ⁵) IV. 262.	89285 Aug. 05 IV. 905.	89346 IV. 896.
87098 Aug. 96 IV. 1248.	87099 Okt. 99 IV. 1124.	89397 IV. 184.	89400 Mai 01 IV. 227.
87130 Juli 03 IV. 1298.	87131 Mai 98 IV. 28.	89437 April 01 IV. 675.	89539 März 98 IV. 613.
87133 Mai 02 IV. 480.	87134 Dez. 06 IV. 735.	89590 Mai 00 IV. 817.	89593 Aug. 99 IV. 1108.
87174 März 07 IV. 256.	87175 Aug. 03 IV. 407.	89595 Juni 98 IV. 1165.	89596 Dez. 02 IV. 156.
87176 März 99 IV. 213.	87207 Nov. 97 IV. 444.	89597 Mai 08 IV. 1212.	89598 Juli 98 IV. 15.
87255 Sept. 98 IV. 138.	87257 Juli 03 IV. 809.	89599 Mai 99 IV. 1332.	89600 Jan. 01 IV. 1146.
87275 IV. 1121.	87287 Aug. 97 IV. 1267.	89601 Aug. 00 IV. 139.	89602 Mai 98 IV. 362.
87334 März 99 IV. 1134.	87335 Juli 06 IV. 97.	89659 Okt. 02 IV. 379.	89660 März 99 IV. 1041.

¹) Übertragen auf Société anom. mat. col. et. prod. chimiques St. Denis und chem. Fabrik vorm. Weiler-ter Meer, Juli 1904. ²) Übertragen auf chemische Fabrik Rhenania. ³) Übertragen auf L. Cassella & Co., Oktober 1899. ⁴) Übertragen auf Farbwerke Höchst, April 1899. ⁵) Übertragen auf L. Cassella & Co., Oktober 1899. ⁶) Übertragen auf Deutsche Hart-Spiritus- und Chemikalien-Fabrik, August 1900. ⁷) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901.

89862	IV. 327.	89910	März 08 IV. 937.	92169	Aug. 98 IV. 684.	92237	Juli 01 IV. 679.
89911	Jan. 01 IV. 888.	89963	April 97 IV. 1246.	92239	Nov. 00 IV. 608.	92259**)	Aug. 04 IV. 1125.
89978	März 02 IV. 47.	89979	Juli 04 IV. 98.	92309	Okt. 01 IV. 103.	92310	IV. 1254.
89997	Nov. 02 IV. 38.	89998	Jan. 98 IV. 681.	92311	März 01 IV. 711.	92361	Sept. 05 IV. 1026.
89999	Mai 08 IV. 1213.			92420	IV. 1231.	92466	Jan. 99 IV. 1278.
90010	April 04 IV. 1015.	90041	IV. 301.	92469	Okt. 06 IV. 939.	92470	Aug. 97 IV. 1060.
90068	Juni 99 IV. 1244.	90069	IV. 1215.	92471	IV. 351.	92472	IV. 352.
90070	Febr. 99 IV. 788.	90096	Juni 04 IV. 585.	92535	Juli 00 IV. 1110.	92536	IV. 1196.
90158	IV. 1251.	90176	März 08 IV. 459.	92537	Dez. 02 IV. 157.	92538	IV. 353.
90206	Okt. 98 IV. 159.	90207	April 97 IV. 1247.	92588	Juli 99 IV. 1228.	92591	IV. 319.
90212	Juni 05 IV. 400.	90213	Juni 05 IV. 403.	92589	Okt. 02 IV. 1225.	92650	IV. 25.
90245	Okt. 02 IV. 1221.	90256	IV. 406.	92651	Juni 03 IV. 123.	92654	Febr. 03 IV. 955.
90274	März 99 IV. 603.	90275	Aug. 98 IV. 467.	92655	IV. 791.	92708	April 04 IV. 841.
90291	Juli 03 IV. 1299.	90308	IV. 1239.	92753	Mai 00 IV. 695.	92755	Sept. 98 IV. 1337.
90309	Juli 99 IV. 1252.	90310	Juni 99 IV. 816.	92756	Sept. 98 IV. 1183.	92757	Sept. 98 IV. 1184.
90341	Juni 99 IV. 230.	90357	Mai 99 IV. 993.	92789	Nov. 99 IV. 1247.	92794	Aug. 98 IV. 160.
90369 ¹⁾	IV. 1051.	90382	Okt. 99 IV. 141.	92795	Jan. 04 IV. 1289.	92796	April 99 IV. 1152.
90395	Okt. 98 IV. 1289.	90412	Okt. 07 IV. 1168.	92799	Okt. 04 IV. 755.	92800	Nov. 06 IV. 287.
90413	Juli 00 IV. 24.	90414	März 06 IV. 342.	92990	IV. 1193.	92991	Mai 00 IV. 32.
90486	IV. 184.	90487	Sept. 98 IV. 258.	92992	März 07 IV. 1309.	92995	April 00 IV. 611.
90565	Okt. 02 IV. 379.	90566	Nov. 98 IV. 1318.	92997	IV. 328.	92998	Juni 07 IV. 285.
90595	Mai 07 IV. 1159.	90596	Aug. 99 IV. 582.	93109	Sept. 99 IV. 686.	93110	Okt. 04 IV. 1190.
90720	Nov. 06 IV. 282.	90722	IV. 324.	93111	Nov. 98 IV. 1128.	93112	IV. 1255.
90770	Febr. 06 IV. 727.	90771	IV. 194.	93187	Nov. 98 IV. 1286.	93223	IV. 320.
90847	Aug. 00 IV. 94.	90848	IV. 1240.	93276	Jan. 08 IV. 860.	93304	Okt. 03 IV. 698.
90849	März 03 IV. 546.	90878	Juni 98 IV. 1334.	93305	Aug. 98 IV. 685.	93307	Okt. 98 IV. 1181.
90881	Juli 04 IV. 211.	90905	IV. 599.	93310	IV. 327.	93312	Jan. 00 IV. 699.
90906	IV. 600.	90907	Juli 04 IV. 101.	93443	Mai 00 IV. 765.	93499	Sept. 02 IV. 819.
90908	Juli 04 IV. 102.	90959	IV. 1194.	93538	Juni 99 IV. 1304.	93539	IV. 132.
90960	Nov. 00 IV. 75.	90962	Sept. 07 IV. 945.	93540	Juli 05 IV. 179.	93593	IV. 1234.
91000	Juli 03 IV. 608.	91036	IV. 903.	93595	Juli 03 IV. 956.	93694	Aug. 00 IV. 95.
91081	Sept. 97 IV. 1218.	91121	Sept. 00 IV. 1218.	93695	Sept. 00 IV. 618.	93698	IV. 1241.
91122	Sept. 99 IV. 1216.	91141	IV. 1009.	93699	Jan. 01 IV. 180.	93700	Nov. 01 IV. 777.
91149	IV. 315.	91150	IV. 316.	93701	Mai 01 IV. 187.	93852	IV. 22.
91152	IV. 318.	91170	Sept. 98 IV. 1290.	93853	März 08 IV. 952.	93936	Sept. 02 IV. 822.
91171	Sept. 98 IV. 1183.	91201	IV. 148.	93938	Juni 03 IV. 1277.	93942	Febr. 00 IV. 1236.
91202	IV. 164.	91232	März 08 IV. 460.	94018	Aug. 00 IV. 128.	94019	Juli 03 IV. 1300.
91234	März 08 IV. 461.	91283	Febr. 06 IV. 725.	94074	Okt. 03 IV. 699.	94075	IV. 600.
91314	Mai 02 IV. 39.	91315	IV. 186.	94076	März 07 IV. 1256.	94077	März 99 IV. 1058.
91370	IV. 1242.	91391	März 06 IV. 343.	94078	März 99 IV. 1115.	94079	IV. 601.
91503	IV. 129.	91504	IV. 1195.	94080	Sept. 07 IV. 946.	94081	Sept. 07 IV. 946.
91505	IV. 1131.	91506	Aug. 02 IV. 975.	94082	Sept. 07 IV. 947.	94097	Dez. 02 IV. 1104.
91507	April 99 IV. 981.	91508	Okt. 05 IV. 291.	94115	IV. 880.	94125	Aug. 07 IV. 290.
91603	IV. 1061.	91604	Okt. 07 IV. 250.	94126	IV. 189.	94132	IV. 1293.
91606	Dez. 97 IV. 360.	91711	Sept. 00 IV. 1220.	94144	IV. 881.	94173	Juli 99 IV. 701.
91712	Sept. 02 IV. 19.	91718	IV. 1310.	94174	V. 675.	94175	Juni 07 IV. 1241.
91719	März 04 IV. 1049.	91720	Juni 02 IV. 1052.	94237	Jan. 04 IV. 246.	94238	Mai 03 IV. 410.
91721	Okt. 98 IV. 807.	91811	IV. 1252.	94280	Juli 01 IV. 680.	94281	Juni 99 IV. 1235.
91812	Juli 99 IV. 1319.	91813	Aug. 07 IV. 1245.	94282	Sept. 98 IV. 1129.	94283	Dez. 05 IV. 1257.
91816	Juli 97 IV. 1057.	91817	Juli 99 IV. 996.	94284	Febr. 01 IV. 1187.	94286	März 07 IV. 1257.
91818	IV. 187.	91855	Aug. 06 IV. 774.	94287	IV. 1124.	94288	IV. 715.
91894	Aug. 05 IV. 912.			94395	Jan. 05 IV. 348.	94396	IV. 332.
92007	Mai 00 IV. 1279.	92009	IV. 1197.	94397	Jan. 06 IV. 339.	94398	IV. 249.
92010	Okt. 99 IV. 141.	92011	Dez. 00 IV. 824.	94399	April 08 IV. 339.	94410	März 04 IV. 73.
92012	Nov. 04 IV. 609.	92014	Aug. 00 IV. 424.	94495	Aug. 02 IV. 676.	94498	Jan. 01 IV. 1310.
92015	Sept. 07 IV. 808.	92014	Febr. 00 IV. 492.	94500	Okt. 01 IV. 224.	94501	Juni 02 IV. 1053.
92082*)	Juli 00 IV. 528.	92084	IV. 131.	94502	Okt. 99 IV. 468.	94503	Mai 99 IV. 1059.

¹⁾ Übertragen auf Société anon. mat. col. et prod. chimiques St. Denis, März 1905. *) Im Text irrtümlich 12081. **) Im Text irrtümlich 92252.

94504 Mai 01 IV. 188.	94628 Aug. 04 IV. 1128.	96690 Febr. 08 IV. 465.	96762 April 02 V. 77.
94629 Mai 02 IV. 146.	94630 Aug. 98 IV. 162.	96767 Mai 03 V. 563.	96768 IV. 845.
94631 IV. 1255.	94632 Aug. 99 IV. 619.	96769 V. 621.	96850 Juni 99 IV. 1305.
94634 Juli 99 IV. 792.	94635 Dez. 98 IV. 965.	96851 V. 91.	96852 V. 93.
94735 Mai 00 IV. 696.	94852 Juni 03 IV. 123.	96853 Jan. 06 V. 58	96854 März 01 V. 833.
94854 Jan. 04 IV. 247.	94855 Mai 03 IV. 412.	96855 Okt. 98 V. 47.	96857 Nov. 00 IV. 923.
94947 März 02 V. 152.	94948 April 02 V. 874.	96858 V. 579.	96859 Sept. 00 V. 348.
94949 Mai 98 V. 920.	94951 Aug. 05 V. 375.	96925 Juli 00 V. 844.	96926 Juli 06 V. 834.
		96927 Sept. 02 V. 848.	96929*) Aug. 02 IV. 1336.
95060 März 05 IV. 71.	95062 Dez. 05 IV. 1259.	96930 Mai 00 IV. 974.	
95066 V. 518.	95184 IV. 52.		
95186 V. 865.	95189 IV. 444.	97009 V. 786.	97011 V. 777.
95190 IV. 716.	95205 ¹⁾ Okt. 99 V. 483.	97012 April 03 V. 151.	97013 V. 47.
95268 V. 404.	95270 IV. 1132.	97015 Juni 07 V. 235.	97096 Okt. 01 V. 684.
95271 V. 293.	95338 Febr. 02 IV. 1262.	97098 Okt. 01 V. 637.	97099 Nov. 02 V. 150.
95339 April 03 IV. 124.	95340 V. 35.	97101 März 04 V. 75.	97102 V. 814.
95341 Sept. 07 V. 561.	95413 Nov. 07 V. 825.	97103 Nov. 00 V. 771.	97105 Sept. 00 IV. 982.
95415 IV. 882.	95440 Nov. 02 V. 709.	97106 V. 200.	97118 V. 355.
95483 Juni 99 V. 535.	95484 Okt. 05 V. 454.	97164 Juni 99 V. 721.	97207 Juni 99 V. 711.
95494 V. 294.	95518 Mai 00 V. 719.	97210 Nov. 99 V. 599.	97211 Aug. 00 V. 354.
95530 Juni 03 V. 542.	95546 Nov. 01 V. 555.	97212 Febr. 99 V. 371.	97241 Aug. 01 V. 139.
95547 V. 292.	95578 V. 731.	97242 Nov. 99 V. 819.	97244 Jan. 04 V. 551.
95579 Juli 99 IV. 40.	95580 Okt. 03 V. 714.	97284 V. 496.	97285 Aug. 03 V. 465.
95600 V. 91.	95620 V. 784.	97286 V. 202.	97287 Sept. 04 V. 272.
95621 Sept. 02 V. 782.	95622 Sept. 02 V. 780.	97332 V. 779.	97333 IV. 1229.
95623 März 02 V. 795.	95624 Nov. 02 IV. 1001.	97334 IV. 1229.	97335 V. 819.
95625 V. 294.	95643 Aug. 99 V. 779.	97365 V. 357.	97395 V. 358.
95668 Juli 00 IV. 805.	95718 Dez. 03 V. 556.	97396 V. 358.	97437 Febr. 08 V. 583.
95738 Okt. 99 V. 351.	95739 Aug. 05 V. 328.	97501 Juli 98 V. 793.	97541 V. 448.
95755 Juli 99 V. 158.	95757 Nov. 05 V. 768.	97558 Sept. 00 V. 18.	97560 V. 921.
95758 Nov. 00 V. 593.	95827 Juni 03 V. 672.	97577 Aug. 00 V. 839.	97593 Dez. 01 V. 412.
95828 Sept. 01 V. 690.	95829 Sept. 99 IV. 142.	97594 Juli 03 V. 363.	97620 IV. 1280.
95830 V. 43.	95853 IV. 1211.	97637 Mai 06 V. 290.	97638 V. 204.
95854 V. 809.	95856 Febr. 06 IV. 726.	97639 Nov. 02 V. 364.	97640 Juni 05 V. 217.
95901 Sept. 00 V. 143.	95918 Jan. 03 V. 446.	97644 Nov. 99 V. 805.	97672 V. 787.
95942 Sept. 05 V. 534.	95965 Mai 02 V. 52.	97673 Nov. 01 V. 840.	97674 Mai 05 V. 261.
95987 Aug. 98 V. 74.	95988 Dez. 03 IV. 871.	97675 Febr. 08 V. 344.	97688 Juli 05 V. 273.
95989 Okt. 04 IV. 883.		97710 V. 94.	97714 Okt. 01 V. 618.
		97734 V. 906.	97735 V. 906.
96057 Okt. 00 V. 488.	96059 V. 283.	97736 Jan. 99 V. 766.	97820 ³⁾ Jan. 03 V. 32.
96083 IV. 740.	96104 Okt. 98 V. 77.	97822 V. 205.	97847 V. 19.
96405 April 99 V. 749.	96106 Sept. 01 V. 875.	97875 Dez. 00 V. 342.	97933 V. 482.
96107 Aug. 01 IV. 1020.	96108 ²⁾ Nov. 03 V. 229.	97934 Nov. 00 V. 140.	97935 Febr. 00 V. 671.
96125 Juli 00 IV. 1265.	96145 Nov. 99 V. 806.	97948 Dez. 04 V. 123.	
96153 Nov. 04 V. 910.	96197 Sept. 07 IV. 292.	98009 Nov. 02 V. 711.	98011 V. 292.
96227 Mai 99 V. 160.	96230 Febr. 04 V. 194.	98012 V. 206.	98030 Dez. 03 IV. 1261.
96342 März 04 IV. 1185.	96361 Juli 99 V. 484.	98031 Sept. 05 V. 804.	98037 V. 67.
96362 März 02 V. 796.	96364 V. 246.	98070 Juli 99 V. 752.	98072 Nov. 00 V. 208.
96366 V. 833.	96402 Okt. 01 V. 184.	98073 Febr. 06 V. 493.	98074 Jan. 01 V. 662.
96430 Febr. 06 IV. 728.	96492 Febr. 99 V. 760.	98075 Jan. 06 V. 217.	98144 Aug. 00 V. 624.
96493 Febr. 89 V. 759.	96495 V. 908.	98199 Nov. 01 V. 844.	98229 Aug. 98 V. 131.
96496 Febr. 06 IV. 726.	96549 Sept. 02 V. 781.	98272 Dez. 99 V. 911.	98273 V. 866.
96564 Febr. 00 V. 58.	96565 Juni 99 V. 670.	98321 V. 207.	98431 V. 681.
96600 V. 694.	96657 März 99 V. 895.	98432 Nov. 02 V. 484.	98433 April 02 V. 41.
96658 Okt. 99 V. 767.	96659 Dez. 98 V. 913.	98435 Juni 03 V. 544.	98436 Nov. 00 V. 186.
96668 Nov. 02 V. 218.	96669 Sept. 02 V. 586.	98437 ⁴⁾ V. 459.	98438 Juli 99 V. 632.

¹⁾ Übertragen auf Hart-Spiritus- und Chemikalien-Fabrik, September 1900. ²⁾ Übertragen auf L. Cassella & Co., Oktober 1899. ³⁾ Im Text irrtümlich 96928. ⁴⁾ Übertragen auf Dr. A. Goldberg und A. Flemming, April 1899. ⁵⁾ Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899; auf Badische Anilin- und Sodafabrik, November 1904.

98439 Jan. 01 V. 445.	98465 April 04. IV. 1411.	101128 Dez. 99 V. 893.	101152 V. 327.
98466 Nov. 00 V. 142.	98522 Juli 06 V. 877.	101190 Mai 06 V. 409.	101191 Juni 00 V. 722.
98546 Dez. 07 V. 204.	98585 Juni 03 V. 545.	101220 V. 263.	101221 V. 95.
98586 Juni 03 V. 546.	98587 Sept. 00 V. 662.	101273 Sept. 01 V. 692.	101274 V. 514.
98637 V. 67.	98638 Juli 00 V. 848.	101286 Okt. 04 V. 167.	101332 Febr. 06 V. 788.
98639 V. 245.	98705 Juli 98 V. 794.	101333 Dez. 04 V. 100.	101349 Aug. 03 V. 162.
98706 Sept. 05 V. 97.	98707 März 04 V. 758.	101371 Juli 07 V. 317.	101372 Juli 07 V. 319.
98760 Nov. 01 V. 53.	98761 V. 609.	101391 Juni 00 V. 35.	101426 April 05 V. 214.
98796 Aug. 00 V. 674.	98813 Sept. 99 V. 90.	101483 V. 876.	101486 Sept. 07 V. 280.
98839 Juni 99 V. 753.	98840 April 02 V. 765.	101487 Sept. 00 V. 370.	101523 Nov. 01 V. 686.
98842 Nov. 02 V. 628.	98843 Okt. 01 V. 619.	101525 V. 325.	101540 Juni 99 V. 890.
98863 Dez. 01 V. 214.	98910 Nov. 98 V. 650.	101541 V. 449.	101549 April 00 V. 888.
98939 V. 24.	98969 Jan. 08 V. 562.	101577 Mai 02 V. 455.	101607 Mai 01 V. 155.
98970 Nov. 00 V. 601.	98971 Nov. 02 V. 222.	101682 V. 146.	101684 März 04 V. 765.
98972 Nov. 02 V. 226.		101685 Juni 02 V. 824.	101760 V. 646.
99004 Okt. 98 V. 782.	99005 Okt. 98 V. 783.	101776 Okt. 01 V. 717.	101777 Juli 99 V. 754.
99039 ¹⁾ Okt. 03 V. 439.	99040 Sept. 00 V. 602.	101778 Juni 01 V. 68.	101804 ⁵⁾ Aug. 02 V. 651.
99057 Febr. 08 V. 727.	99078 Nov. 05 V. 305.	101805 V. 295.	101806 V. 296.
99090 März 05 V. 918.	99122 Dez. 07 V. 852.	101860 Aug. 00 V. 927.	101861 Mai 02 V. 620.
99123 Dez. 07 V. 854.	99126 Febr. 00 V. 594.	101862 Juli 02 V. 430.	101917 V. 607.
99127 Nov. 03 V. 551.	99164 März 03 V. 498.	101918 Mai 01 V. 501.	101919 V. 297.
99223 Okt. 00 V. 136.	99225 ²⁾ April 02 V. 21.	101951 V. 757.	
99227 V. 513.	99255 Juli 02 V. 885.	102068 Juni 03 V. 149.	102069 ⁶⁾ April 01 V. 451.
99256 Juli 03 V. 899.	99312 ³⁾ Mai 00 V. 59.	102070 Mai 01 V. 501.	102071 Mai 01 V. 502.
99314 Mai 05 V. 261.	99338 V. 487.	102072 Aug. 05 V. 376.	102096 Mai 02 V. 914.
99339 Mai 00 V. 166.	99378 Aug. 04 V. 720.	102097 Mai 02 V. 915.	102157 Okt. 00 V. 172.
99381 V. 604.	99468 Jan. 00 V. 486.	102158 März 08 V. 827.	102160 Okt. 01 V. 508.
99469 V. 921.	99486 Nov. 00 V. 685.	102235 V. 789.	102315 Juni 03 V. 762.
99501 Nov. 02 V. 629.	99542 V. 112.	102317 V. 566.	102358 ⁷⁾ V. 156.
99545 Juni 99 V. 368.	99567 April 03 V. 742.	102362 V. 360.	102458 V. 361.
99568 Dez. 04 V. 98.	99569 Sept. 02 V. 849.	102530 Nov. 03 V. 461.	102532 V. 256.
99570 März 99 V. 723.	99574 Nov. 06 V. 536.	102634 V. 807.	102638 V. 364.
99575 Juli 01 V. 642.	99609 Mai 02 V. 366.	102745 April 00 V. 133.	102746 Mai 02 V. 915.
99610 Juni 99 V. 713.	99611 V. 259.	102821 März 01 V. 433.	102892 Juni 03 V. 763.
99612 Jan. 08 V. 260.	99613 Nov. 03 V. 182.	102893 Juni 02 V. 402.	102894 Okt. 02 V. 666.
99682 V. 689.	99755 Sept. 02 V. 559.	102896 V. 566.	102897 V. 464.
99756 Aug. 01 V. 692.	99758 März 03 V. 160.	102898 Okt. 02 V. 581.	
99759 März 01 V. 174.	99765 V. 925.		
99874 V. 258.		103146 April 03 V. 152.	103147 V. 350.
100136 V. 247.	100137 V. 249.	103149 April 04 V. 576.	103150 V. 323.
100138 V. 245.	100232 V. 804.	103280 Nov. 99 V. 34.	103298 Aug. 04 V. 870.
100233 Mai 01 V. 62.	100234 Mai 01 V. 63.	103299 Juli 04 V. 869.	103301 ⁶⁾ Juni 00 V. 440.
100237 Nov. 00 V. 209.	100417 Jan. 99 V. 159.	103302 Nov. 00 V. 467.	103395 V. 252.
100418 Mai 00 V. 153.	100419 V. 718.	103396 V. 299.	103505 V. 682.
100420 Juni 03 V. 547.	100421 Juli 01 V. 643.	103511 V. 567.	103574 Mai 01 V. 345.
100551 April 99 V. 741.	100555 Nov. 00 V. 187.	103575 V. 352.	103576 Sept. 99 V. 696.
100556 Jan. 03 V. 191.	100610 ⁴⁾ Mai 00 V. 61.	103578 Mai 05 V. 101.	103581 Sept. 02 V. 879.
100611 März 01 V. 174.	100612 V. 607.	103645 März 06 V. 182.	103646 Juli 03 V. 468.
100613 V. 644.	100702 V. 44.	103658 Febr. 01 V. 892.	103660 Mai 00 V. 634.
100703 März 01 V. 175.	100778 Nov. 99 V. 603.	103683 ⁷⁾ V. 157.	103685 Mai 00 V. 634.
100779 Febr. 01 V. 233.	100780 Okt. 01 V. 235.	103686 Okt. 06 V. 265.	103687 V. 363.
100781 V. 610.	100875 Juni 06 V. 860.	103723 Mai 02 V. 485.	103856 Jan. 03 V. 26.
100880 April 01 V. 556.	100919 Jan. 03 V. 560.	103857 Juli 00 V. 745.	103858 Juli 01 V. 71.
100968 V. 116.		103859 V. 122.	103861 V. 423.
		103898 Okt. 06 V. 267.	103921 V. 332.

¹⁾ Übertragen auf Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, April 1899.

²⁾ Übertragen auf Graf Heinrich Plater Syberg und Akt.-Ges. Xylolyse, Juli 1899. ³⁾ Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899. ⁴⁾ Übertragen auf Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, April 1899. ⁵⁾ Übertragen auf Dr. A. Goldberg und H. Flemming, April 1899. ⁶⁾ Übertragen auf E. Merck, Januar 1901. ⁷⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Dezember 1900.

103926 ¹⁾ Juni 06 V. 506.	103943 Aug. 04 V. 868.	106503 Jan. 08 V. 830.	106504 V. 744.
103979 Febr. 01 V. 892.	103980 März 03 V. 161.	106505 V. 275.	106506 April 03 V. 743.
103982 V. 772.	103983 Nov. 00 V. 163.	106508 Dez. 04 V. 100.	106509 V. 144.
103987 Mai 03 V. 453.	103988 Okt. 05 V. 266.	106510 April 02 V. 147.	106511 Mai 00 V. 434.
104102 Aug. 00 V. 679.	104105 ²⁾ Juli 01 V. 456.	106512 V. 901.	106513 Juli 07 V. 716.
104230 V. 83.	104237 V. 867.	106708 Mai 06 V. 411.	106712 V. 128.
104244 V. 268.	104280 V. 34.	106718 Juni 04 V. 809.	106719 Juni 05 V. 377.
104281 Jan. 08 V. 22.	104282 V. 276.	106720 Aug. 07 V. 231.	106721 Sept. 02 V. 188.
104283 V. 424.	104317 V. 257.	106722 Dez. 00 V. 211.	106724 ⁸⁾ Mai 05 V. 661.
104359 Juli 01 V. 415.	104360 V. 126.	106725 V. 517.	106823 Okt. 03 V. 443.
104361 V. 768.	104362 V. 918.	106961 Jan. 02 V. 54.	106963 Aug. 00 V. —.
104366 Okt. 04 V. 572.	104367 V. 271.	107061 Okt. 02 V. 436.	107094 Nov. 00 V. 20.
104495 Juli 05 V. 73.	104498 Dez. 04 V. 732.	107095 Nov. 06 V. 128.	107096 Mai 00 V. 20.
104624 April 01 V. 926.	104625 ³⁾ V. 335.	107225 V. 808.	107227 Nov. 00 V. 21.
104662 ⁴⁾ V. 683.	104663 Juni 02 V. 746.	107228 März 08 V. 881.	107229 März 08 V. 882.
104664 V. 797.	104667 Nov. 02 V. 382.	107230 April 03 V. 744.	107233 Aug. 06 V. 925.
104748 Nov. 02 V. 385.	104750 Jan. 06 V. 272.	107236 ⁹⁾ Dez. 00 V. 463.	107238 V. 269.
104901 V. 285.	104902 Jan. 05 V. 163.	107353 V. 429.	107498 Febr. 02 V. 635.
104903 V. 919.	104904 Mai 05 V. 724.	107501 Mai 01 V. 50.	107505 Jan. 03 V. 48.
104906 Dez. 02 V. 537.	104953 Dez. 02 V. 38.	107507 März 08 V. 559.	107508 Mai 01 V. 156.
105006 Aug. 03 V. 137.	105048 April 07 V. 688.	107509 V. 744.	107510 V. 816.
105050 März 08 V. 850.	105052 Juli 01 V. 737.	107516 Juni 00 V. 630.	107517 ¹⁰⁾ Juni 04 V. 379.
105057 V. 647.	105058 Juli 02 V. 431.	107521 Okt. 02 V. 436.	107626 Juni 05 V. 378.
105102 Aug. 01 V. 394.	105103 Mai 05 V. 106.	107718 Mai 06 V. 78.	107719 V. 395.
105105 Mai 05 V. 108.	105198 Aug. 01 V. 185.	107720 ¹¹⁾ V. 863.	107721 Febr. 07 V. 302.
105199 Nov. 01 V. 144.	105200 V. 667.	107722 V. 96.	107729 ⁹⁾ Dez. 00 V. 462.
105201 V. 573.	105202 April 03 V. 553.	107730 V. 303.	107731 V. 617.
105240 Juli 05 V. 747.	105242 April 03 V. 742.	107918 Nov. 01 V. 136.	107971 Juli 03 V. 428.
105319 V. 548.	105345 V. 831.	107996 April 03 V. 437.	
105346 Dez. 07 V. 726.	105349 V. 616.	108026 Nov. 05 V. 117.	108027 Mai 04 V. 823.
105390 Nov. 03 V. 461.	105433 Febr. 03 V. 538.	108064 V. 85.	108075 V. 808.
105495 Febr. 08 V. 400.	105498 V. 811.	108128 Aug. 03 V. 398.	108129 V. 196.
105499 V. 928.	105501 V. 250.	108152 Juli 00 V. 36.	108165 V. 51.
105566 Mai 01 V. 346.	105567 Febr. 07 V. 277.	108166 Aug. 02 V. 171.	108215 V. 564.
105569 Dez. 06 V. 392.	105630 Juni 02 V. 407.	108223 Okt. 05 V. 790.	108231 Jan. 01 V. 489.
105632 Juni 02 V. 435.	105634 V. 298.	108241 Febr. 01 V. 725.	108266 V. 505.
105666 V. 733.	105667 Aug. 06 V. 491.	108273 Nov. 02 V. 383.	108274 V. 311.
105736 ⁵⁾ V. 337.	105796 Febr. 01 V. 904.	108317 Nov. 01 V. 212.	108335 V. 902.
105797 V. 84.	105798 ⁶⁾ V. 109.	108342 Juni 03 V. 763.	108346 V. 183.
105862 Dez. 00 V. 192.	105869 Okt. 01 V. 687.	108347 V. 227.	108362 V. 251.
105870 April 02 V. 33.	105871 Juli 03 V. 748.	108414 Jan. 03 V. 321.	108415 Jan. 03 V. 322.
105916 Mai 02 V. 715.		108419 Aug. 07 V. 230.	108420 Juni 04 V. 306.
106029 Aug. 06 V. 320.	106030 Okt. 00 V. 469.	108427 Mai 01 V. 65.	108459 April 07 V. 274.
106033 Jan. 07 V. 321.	106034 V. 255.	108496 Aug. 04 V. 456.	108497 März 02 V. 540.
106036 März 01 V. 652.	106039 Juli 01 V. 432.	108504 März 01 V. 676.	108546 März 08 V. 497.
106227 V. 307.	106230 Dez. 00 V. 649.	108549 Sept. 02 V. 750.	108550 ¹²⁾ V. 338.
106414 V. 321.	106492 Dez. 99 V. 791.	108551 Aug. 06 V. 318.	108552 Aug. 06 V. 320.
106493 V. 829.	106494 April 00 V. 889.	108577 April 05 V. 862.	108578 V. 252.
106495 Mai 06 V. 14.	106496 ⁷⁾ Juli 07 V. 776.	108634 Mai 01 V. 611.	108706 Nov. 01 V. 499.
106497 Mai 06 V. 87.	106500 Okt. 01 V. 923.	108722 März 07 V. 408.	108761 Juli 01 V. 941.
106501 Dez. 00 V. 17.	106502 Dez. 05 V. 820.	108779 V. 334.	108836 Dez. 00 V. 313.

1) Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899. 2) Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899. 3) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901. 4) Übertragen auf Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Juli 1899. 5) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901. 6) Übertragen auf Fabriques des produits chimiques de Thann et de Mulhouse, Januar 1905. 7) Übertragen auf Schröder und Krämer, Februar 1900. 8) Übertragen auf W. Siebmann, August 1900. 9) Übertragen auf Deutsche Vidal-Farbstoff-Akt.-Ges., Dezember 1899. 10) Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Dezember 1899. 11) Übertragen auf L. Cassella & Co., Oktober 1899. 12) Übertragen auf L. Durand, Huguenin & Co., Januar 1901.

108837 Sept. 02	V. 316.	108838 Juni 01	V. 215.	111866	VI. 302.	111890 Sept. 05	VI. 549.
108848 März 07	V. 503.	108871 Dez. 05	V. 822.	111891 Juli 04	VI. 100.	111892 Jan. 05	VI. 669.
108872 März 08	V. 427.	108873 Aug. 07	V. 312.	111911 Sept. 05	V. 401.	111919 Juli 05	V. 270.
108904	V. 714.	108945	V. 353.	111932	VI.1153.	111933 Febr. 06	VI. 929.
108971	V. 39.			111950	VI. 696.	111963	VI.1196.
109012 Mai 05	V. 664.	109013	V. 709.	111998 April 02	V. 935.		
109014 April 01	V. 15.	109015 April 01	V. 16.	112115	VI. 356.	112116 Sept. 02	VI. 510.
109051	V. 56.	109053	VI.1120.	112174	VI. 158.	112175	VI. 253.
109063 Juli 03	V. 588.	109102	V. 164.	112176 Nov. 01	VI. 221.	112177	VI. 79.
109122	V. 145.	109150 Juni 01	V. 437.	112179 Nov. 06	VI. 304.	112180	VI. 101.
109161	V. 574.	109176 Jan. 01	V. 883.	112182 Juli 02	VI. 652.	112216 Juli 02	VI.1155.
109189 Nov. 07	V. 69.	109259	V. 774.	112218	VI. 991.	112280	V. 523.
109261	V. 309.	109273 April 04	V. 347.	112281 Jan. 07	V. 494.	112297 Sept. 02	VI. 306.
109319 Dez. 06	V. 393.	109344 Mai 00	V. 314.	112298	VI 663.	112299 März 02	VI. 646.
109345 Mai 01	V. 798.	109346 Mai 02	V. 799.	112399 Juli 05	VI. 629.	112400 Aug. 01	V. 406.
109347 Mai 01	V. 801.	109348 Mai 01	V. 801.	112484	VI. 695.	112570	VI. 194.
109349 Sept. 02	V. 802.	109350 Nov. 01	V. 803.	112630 Okt. 06	VI.1198.	112631 Okt. 02	VI.1220.
109352 Febr. 06	V. 438.	109353 Juni 04	V. 429.	112713 Sept. 00	VI. 940.	112774	V. 414.
109416	V. 405.	109424 Aug. 02	V. 631.	112778 Mai 07	V. 936.	112799 Sept. 01	VI. 829.
109445	V. 880.	109456	V. 425.	112820 Aug. 06	VI.1004.	112833	VI.1032.
109486 Juni 01	V. 669.	109487 ¹⁾ Mai 03	V. 70.	112913 Sept. 02	VI. 307.	112914 Febr. 03	V. 590.
109491 Juni 03	V. 550.	109498 Mai 05	V. 89.	112942 Sept. 05	V. 413.	112976 Okt. 01	VI. 154.
109581 Nov. 02	V. 612.	109586 Nov. 00	V. 426.				
109608	V. 120.	109609 März 08	V. 171.	113011	VI. 309.	113043 April 01	VI.1072.
109610 Juli 06	V. 587.	109613	V. 281.	113063 Nov. 02	VI. 180.	113128 Mai 03	VI.1197.
109663 Nov. 06	V. 129.	109664	V. 194.	113163 Juli 02	VI.1219.	113165 Okt. 03	VI.1279.
109665	V. 832.	109699 Jan. 01	V. 491.	113195 Aug. 03	VI. 801.	113238	VI.1068.
109736 Juli 01	V. 457.	109789 ²⁾	V. 738.	113239 Juli 07	V. 930.	113240	V. 940.
109800 März 07	V. 409.	109883 Sept. 03	V. 232.	113241 Jan. 01	V. 526.	113291 Juli 05	VI. 47.
109914 Juni 01	V. 503.	109932	V. 521.	113292	VI. 319.	113332 Aug. 03	VI. 803.
109933	V. 730.			113333 Aug. 03	VI. 804.	113334 Aug. 03	VI. 805.
110010	V. 134.	110085	V. 573.	113335 Aug. 03	VI. 806.	113336 Mai 03	VI. 451.
110086	V. 199.	110173	V. 173.	113337 Febr. 06	VI. 699.	113383 Jan. 08	VI. 38.
110175 Sept. 02	V. 173.	110360 Juli 06	V. 429.	113384 Nov. 01	VI.1141.	113418 Juli 01	VI. 652.
110367	V. 942.	110369 Febr. 04	V. 169.	113512 Mai 03	VI. 138.	113513 April 02	VI.1030.
110370 Okt. 04	V. 751.	110375	VI. 164.	113514 April 02	VI.1028.	113515 Febr. 03	VI. 653.
110386	V. 897.	110485 ³⁾	V. 910.	113516 Juni 05	VI. 560.	113604 April 03	VI. 128.
110520 Aug. 01	V. 658.	110521 Aug. 07	V. 660.	113676 Juli 04	VI. 342.	113719 Dez. 07	VI. 22.
110575 Okt. 05	V. 45.	110577 Nov. 02	V. 148.	113720 April 03	VI.1206.	113721 Okt. 01	VI. 509.
110603 März 01	V. 343.	110604 März 01	V. 343.	113722	VI. 163.	113723 Mai 06	VI. 136.
110618 April 02	V. 520.	110619 ⁴⁾	V. 527.	113724	VI. 348.	113762 Okt. 01	VI. 154.
110711	V. 528.	110767 Juli 00	V. 653.	113784 Juni 03	VI. 62.	113785	V. 951.
110768 Okt. 06	V. 286.	110769 Okt. 06	V. 289.	113795	VI. 955.	113848 Nov. 02	VI. 573.
110796	VII. 580.	110880	V. 254.	113891	VI. 987.	113892 Nov. 05	VI.1024.
110881 Juli 02	V. 458.	110903 Juli 00	V. 656.	113893	VI. 684.	113931	V. 577.
110904 April 02	V. 521.	110987 Juli 03	V. 351.	113934 Nov. 06	VI. 388.	113941	VI. 86.
111041 Mai 06	VI. 231.	111067 Sept. 05	VI. 537.	113942	V. 898.	113944 Juli 06	VI. 184.
111078	V. 29.	111210	V. 934.	113945	V. 945.	113978 Nov. 04	VI. 576.
111297 Aug. 02	V. 733.	111312 April 05	VI.1178.	113979 Nov. 03	VI. 583.	113980 Nov. 04	VI. 578.
111327 Jan. 06	V. 525.	111330 Sept. 00	V. 531.	113891 Nov. 01	VI. 579.		
111359 Aug. 02	VI. 46.	111384	VI. 85.	114025 Aug. 06	VI.1161.	114194 Mai 04	VI. 138.
111385		111387	V. 441.	114195 Jan. 01	VI. 121.	114196 Okt. 04	VI. 21.
111453	VI. 986.	111506	V. 198.	114197 Sept. 02	VI. 308.	114198 Sept. 02	VI. 307.
111656 Aug. 01	VI.1104.	111668	VI.1177.	114199	VI. 366.	114200	VI. 352.
111683	VI. 444.	111724	VI.1139.	114248 Nov. 02	V. 952.	114248	VI. 970.
111744	V. 565.	111789 Okt. 05	VI. 698.	114261 Okt. 02	VI. 476.	114262	VI. 324.
				114263 März 05	VI. 332.	114264	VI. 439.

¹⁾ Übertragen auf Farbwerke Höchst, April 1900. ²⁾ Für nichtig erklärt durch Entscheidung des Reichsgerichts vom 27. Juni 1903. ³⁾ Übertragen auf J. D. Riedel, Juli 1904. ⁴⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Dezember 1900.

114265 April 03 VI. 651.	114266 VI. 791.	117005 VI. 113.	117006 Juni 06 VI. 176.
114267 VI. 792.	114268 Febr. 02 VI. 710.	117007 VI. 69.	117021 VI. 166.
114269 Jan. 06 VI. 631.	114270 VI. 664.	117059 Okt. 05 VI. 542.	117065 April 03 VI. 472.
114271 April 02 VI. 1043.	114393 Okt. 06 VI. 1199.	117066 Aug. 04 VI. 704.	117073 Juli 04 VI. 720.
114394 Okt. 06 VI. 1201.	114395 Okt. 06 VI. 1201.	117095 VI. 1127.	117129 Aug. 03 VI. 110.
114396 VI. 1167.	114529 Okt. 02 VI. 736.	117147 Febr. 06 VI. 922.	117167 VI. 1224.
114634 Nov. 01 VI. 1027.	114636 Febr. 06 VI. 428.	117168 VI. 168.	117187 April 08 VI. 988.
114638 VI. 1025.	114802 Okt. 04	117188 April 06 V. 943.	117189 April 06 V. 944.
114810 Jan. 07 V. 946.	114839 Aug. 06 VI. 149.	117251 Jan. 03 VI. 109.	117267 Jan. 02 VI. 146.
114840 VI. 320.	114841 VI. 953.	117268 Mai 04 VI. 179.	117288 VI. 179.
114904 VI. 163.	114906 Mai 06 VI. 861.	117298 Nov. 02 VI. 218.	117299 März 03 VI. 980.
114974 VI. 198.	114975 April 08 VI. 108.	117300 Juli 03 VI. 979.	117301 Okt. 01 V. 947.
114976 Aug. 06 VI. 854.		117346 V. 954.	117348 Febr. 04 VI. 683.
		117359 Jan. 02 VI. 445.	117368 April 03 VI. 182.
115002 VI. 344.	115003 Aug. 04 VI. 725.	117471 VI. 190.	117472 Dez. 01 VI. 462.
115048 VI. 325.	115169 Nov. 04 VI. 574.	117539 Juli 04 VI. 25.	117540 Juli 02 VI. 254.
115251 VI. 1175.	115252 VI. 1176.	117575 VI. 1010.	117587 Mai 02 VI. 494.
115253 VI. 1190.	115287 März 01 VI. 96.	117624 VI. 1164.	117625 Aug. 07 VI. 1162.
115334 Okt. 03 VI. 1280.	115335 VI. 187.	117626 Okt. 02 VI. 1234.	117627 Juni 01 VI. 1046.
115337 Jan. 01 VI. 782.	115410 Jan. 02 VI. 128.	117628 Mai 08 VI. 1144.	117629 Mai 08 VI. 1145.
115464 Nov. 04 VI. 577.	115465 Nov. 04 VI. 580.	117630 Mai 08 VI. 1145.	117729 Juni 04 VI. 1031.
115516 Juli 02 VI. 125.	115517 Mai 08 VI. 1149.	117730 Sept. 04 VI. 1117.	117731 Juni 06 VI. 177.
115653 VI. 256.	115743 VI. 791.	117732 VI. 820.	117747 VI. 876.
115817 VI. 165.	115857 VI. 354.	117759 V. 931.	117767 VI. 1098.
115858 VI. 350.	115920 Juli 03 VI. 1136.	117801 Juli 03 VI. 978.	117802 Sept. 02 VI. 926.
115990 Okt. 01 VI. 995.	115991 Dez. 01 VI. 275.	117819 Juni 06 VI. 799.	117820 März 04 VI. 706.
		117871 V. 932.	117890 Dez. 05 VI. 141.
116057 VI. 271.	116089 Juni 01 VI. 1044.	117891 VI. 102.	117892 VI. 347.
116090 Okt. 02 VI. 39.	116091 Febr. 03 VI. 1282.	117893 VI. 348.	117894 März 06 VI. 422.
116123 Aug. 04 VI. 175.	116124 Jan. 02 VI. 125.	117921 VI. 743.	117922 VI. 1189.
116172 April 05 VI. 657.	116200 VI. 200.	117923 März 06 VI. 423.	117924 VI. 527.
116201 VI. 202.	116335 VI. 1214.	117950 Nov. 02 VI. 971.	117972 Jan. 07 VI. 993.
116336 April 01 VI. 515.	116337 Sept. 04 VI. 628.	117980 V. 949.	
116338 Juli 02 VI. 734.	116339 Juli 06 VI. 701.	118013 VI. 917.	118074 April 04 VI. 270.
116348 VI. 947.	116349 Aug. 06 VI. 857.	118075 Juni 04 VI. 479.	118076 Juni 04 VI. 480.
116351 Juli 03 VI. 853.	116352 Sept. 02 VI. 246.	118077 Jan. 06 VI. 276.	118078 Sept. 02 VI. 446.
116353 Nov. 02 VI. 477.	116354 Okt. 04 VI. 745.	118079 März 04 VI. 705.	118087 V. 943.
116386 VI. 1160.	116414 Mai 06 VI. 935.	118122 VI. 1125.	118123 Juni 04 VI. 105.
116415 Okt. 02 VI. 262.	116416 Sept. 06 VI. 269.	118124 Aug. 06 VI. 851.	118287 Mai 06 VI. 600.
116417 VI. 792.	116418 Aug. 02 VI. 672.	118288 Nov. 04 V. 959.	118351 Juni 02 VI. 1252.
116467 Sept. 03 VI. 76.	116521 Aug. 06 VI. 1006.	118352 VI. 1126.	118390 Aug. 02 VI. 749.
116546 V. 936.	116563 Nov. 04 VI. 575.	118392 Sept. 02 VI. 941.	118393 VI. 495.
116565 März 08 VI. 850.	116566 Sept. 02 VI. 247.	118394 VI. 497.	118439 Okt. 02 VI. 470.
116631 Juli 02 V. 937.	116637 V. 904.	118440 Febr. 06 VI. 630.	118536 VI. 1165.
116638 V. 950.	116639 Juni 07 V. 592.	118537 VI. 1166.	118566 Aug. 06 VI. 1163.
116640 Sept. 02 V. 947.	116645 VI. 1193.	118567 Febr. 02 VI. 131.	118607 Aug. 07 VI. 1146.
116655 März 03 VI. 807.	116676 Juli 04 VI. 935.	118608 VI. 27.	118609 Mai 01 VI. 248.
116677 Mai 05 VI. 702.	116694 Juli 04 VI. 1170.	118655 Mai 07 VI. 847.	118667 Febr. 02 VI. 131.
116730 V. 949.	116746 VI. 350.	118701 Nov. 03 VI. 780.	118702 Juli 05 VI. 630.
116759 V. 931.	116765 April 04 VI. 508.		
116768 Mai 02 VI. 930.	116790 Nov. 02 VI. 113.	119008 VI. 1227.	119009 Aug. 03 VI. 103.
116791 VI. 740.	116806 Febr. 02 VI. 1157.	119042 VI. 1074.	119043 Juni 02 VI. 1253.
116815 ¹⁾ Juli 04	116866 Jan. 02 VI. 444.	119061 VI. 274.	119163 Jan. 02 VI. 130.
116867 VI. 367.	116871 Juli 02 V. 392.	119228 VI. 351.	119229 VI. 352.
116872 Sept. 05 VI. 944.	116899 Mai 06 VI. 858.	119248 VI. 793.	119253 Mai 04 VI. 1273.
116922 April 06 VI. 215.	116942 VI. 66.	119280 Nov. 06 VI. 583.	119362 VI. 389.
116951 Okt. 05 VI. 425.	116959 VI. 83.	119461 Dez. 03 VI. 228.	119462 Jan. 02 VI. 148.
116974 VI. 1121.	116980 Nov. 04 VI. 949.	119463 VI. 1108.	119506 Mai 08 VI. 1146.

¹⁾ Übertragen auf J. D. Riedel, Juli 1904.

119573 Dez. 01 VI. 464.	119661 Juli 03 VI. 155.	121868 VI. 950.	121899 VI. 74.
119662 Aug. 05 VI. 852.	119755 Juli 04 VI. 333.	121900 März05 VI. 75.	121974 VI.1047.
119756 VI. 345.	119757 VI. 264.	121975 März04 VI. 1264.	121976 März 04 VI.1262.
119785 VI.1158.	119828 VI. 952.	122033 Juli 07 VI. 605.	122046 Sept. 03 VI. 77.
119829 Nov. 05 VI. 899.	119831 Nov. 05 VI. 584.	122047 Apr. 03 VI. 809.	122065 Mai 07 VI. 848.
119862 ¹⁾ Fbr. 08 VI.1255.	119863 Mai 03 VI. 513.	122066 Mai 07 VI. 849.	122096 VI.1171.
119878 Jan. 02 VI. 130.	119879 März 04 VI.1259.	122097 Juli 04 VI. 1232.	122098 Sept. 01 VI.1195.
119880 Nov. 01 VI. 23.	119901 VI. 222.	122145 März05 VI. 1118.	122149 Sept. 02 VI. 927.
119902 VI. 492.	119958 Juli 04 VI. 939.	122233 Dez. 02 VI. 846.	122265 Mai 06 VI. 602.
119959 VI. 339.		122284 VI. 1078.	122286 VI. 205.
120014 Okt. 06 VI.1202.	120015 Okt. 06 VI.1203.	122287 Dez. 03 VI. 1142.	122288 VI. 923.
120047 VI.1158.	120048 VI. 865.	122289 Aug.07 VI. 279.	122352 Dez. 03 VI. 280.
120081 Juli 04 VI. 865.	120105 VI. 530.	122353 VI. 1050.	122456 Juli 02 VI. 817.
120116 VI. 185.	120120 VI.1274.	122457 Mai 02 VI. 871.	122466 Mai 08 VI.1244.
120138 VI. 532.	120175 Juni 06 VI. 748.	122473 Dez. 06 VI. 544.	122474 Aug. 01 VI. 82.
120266 VI. 397.	120316 Dez. 03 VI.1080.	122475 VI. 219.	122476 Okt. 02 VI. 799.
120318 Fbr. 06 VI. 593.	120321 Aug. 03 VI. 562.	122567 Okt. 03 VI. 1208.	122568 Nov. 03 VI. 1275.
120322 VI.1034.	120374 Mai 04 VI. 140.	122569 Dez. 05 VI. 98.	122570 VI. 194.
120345 Fbr. 06 VI. 92.	120437 Okt. 06 VI.1180.	122605 Dez. 05 VI. 659.	122606 Dez. 05 VI. 660.
120464 VI. 438.	120465 Okt. 04 VI. 233.	122607 Okt. 02 VI. 491.	122686 VI. 901.
120466 Dez. 03 VI. 486.	120467 VI. 686.	122687 Aug. 06 VI. 645.	122701 Mai 05 VI.1272.
120504 Juli 02 VI. 88.	120558 VI.1112.	122739 VI. 603.	122826 Okt. 03 VI. 727.
120559 Aug. 07 VI. 1236.	120560 Febr. 04 VI. 764.	122827 Okt. 05 VI. 728.	122850 Apr. 03 VI. 729.
120561 Mai 03 VI. 679.	120585 Febr. 05 VI. 176.	122851 Okt. 02 VI. 1271.	122852 Nov. 04 VI. 48.
120586 Okt. 02 VI. 491.	120622 VI. 340.	122854 Jan. 02 VI. 517.	122894 Dez. 05 VI. 887.
120623 VI. 1194.	120685 Okt. 01 VI. 823.	122904 VI. 954.	122905 VI. 945.
120690 VI. 867.	120772 Okt. 01 VI.1101.	123051 Mai 04 VI. 1273.	123052 Sept. 02 VI. 35.
120833 Febr. 04 VI. 746.	120863 VI.1169.	123053 Okt. 02 VI. 44.	123077 Dez. 03 VI. 281.
120864 VI. 1169.	120865 VI.1170.	123099 Juli 02 VI. 1116.	123115 März 05 VI. 171.
120898 VI. 390.	120899 Nov. 03 VI. 793.	123128 März03 VI. 173.	123138 Okt. 02 VI.1216.
120900 VI. 561.	120925 Juli 07 VI.1137.	123260 Dez. 01 VI. 463.	123368 VI. 559.
120980 Dez. 05 VI. 885.		123375 Sept. 05 VI. 93.	123554 März 04 VI.1286.
121051 VI. 1219.	121052 Febr. 03 VI. 715.	123569 Apr. 08 VI. 710.	123584 Sept. 03 VI. 981.
121094 VI. 199.	121121 VI. 308.	123606 Nov. 01 VI. 435.	123607 März 07 VI. 606.
121122 Jan. 03 VI. 747.	121142 Mai 06 VI. 601.	123608 März07 VI. 607.	123610 Juli 06 VI. 879.
121155 VI. 303.	121156 März 03 VI. 707.	123611 Juli 06 VI. 881.	123612 Nov. 02 VI. 752.
121198 Juli 04 VI. 544.	121199 ²⁾ VI. 28.	123613 VI. 1051.	123693 VI. 203.
121200 VI. 264.	121201 Sept. 06 VI. 268.	123694 Nov. 06 VI. 711.	123695 Jan. 04 VI. 550.
121211 VI. 97.	121223 Okt. 05 VI.1173.	123745 VI. 309.	123746 Okt. 05 VI. 52.
121224 VI. 1182.	121226 VI.1016.	123747 VI. 1238.	123748 VI.1127.
121228 VI. 862.	121287 Nov. 05 VI. 540.	123813 Juli 07 VI. 70.	123886 VI. 206.
121315 VI. 338.	121338 Dez. 05 VI.1067.	123887 Mai 02 VI. 582.	123909 Aug. 05 VI.1268.
121421 VI. 948.	121427 Juli 06 VI. 877.	123922 Febr. 06 VI. 977.	123968 Apr. 03 VI. 432.
121438 Aug. 02 VI. 1011.	121450 VI. 598.	124150 Nov. 04 VI. 50.	124227 VI.1238.
121462 VI. 564.	121463 März 03 VI. 751.	124228 VI. 1239.	124229 Jan. 03 VI. 134.
121488 VI. 490.	121504 Aug. 01 VI.1082.	124230 Juni 02 VI. 24.	124231 Aug. 02 VI.1101.
121505 Mai 08 VI. 1148.	121506 Jan. 02 VI. 79.	124233 Okt. 02 VI. 30.	124407 Okt. 03 VI.1207.
121528 VI. 391.	121610 Nov. 02 VI. 498.	124408 Dez. 05 VI. 1119.	124426 ³⁾ VI.1221.
121655 VI. 597.	121667 März 07 VI. 996.	124507 Jan. 04 VI. 828.	124681 Febr. 07 VI. 56.
121683 VI. 192.	121684 VI. 395.	124789 Mai 06 VI. 1015.	124790 Dez. 05 VI. 889.
121685 VI. 396.	121686 Apr. 04 VI. 487.	124791 VI. 906.	124869 VI.1081.
121687 Aug. 02 VI. 709.	121688 Mai 07 VI. 490.	124872 Sept. 02 VI. 718.	124907 Dez. 02 VI. 91.
121745 Juni 03 VI. 1047.	121746 Nov. 02 VI. 87.	125094 VI. 313.	125096 Jan. 05 VI. 115.
121788 Apr. 02 VI. 123.	121835 VI. 68.	125097 VI. 1103.	125132 Jan. 03 VI.1072.
121836 Apr. 02 VI. 261.	121837 VI. 235.	125133 Okt. 02 VI. 800.	125134 Jan. 06 VI. 258.
121866 Febr. 06 VI. 594.	121867 VI. 949.		

¹⁾ Übertragen auf Dr. G. Merling, Juli 1906, auf Schimmel & Co., November 1906, auf Farberwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Dezember 1907. ²⁾ Übertragen auf Dr. Schütz und Dr. v. Cloedt, September 1903. ³⁾ Übertragen auf Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Juli 1907.

125135 Juni 03 VI. 721.	125136 März 04 VI. 733.	127577 Apr. 06 VI. 542.	127586 Nov. 02 VI. 465.
125305 VI. 1194.	125390 Sept. 04 VI. 1049.	127648 März 07 VI. 545.	127649 VI. 1234.
125391 VI. 297.	125456 VI. 540.	127661 VI. 1250.	127668 Nov. 05 VI. 31.
125489 Mai 02 VI. 588.	125491 Juli 06 VI. 883.	127676 Aug. 07 VI. 703.	127698 März 04 VI. 433.
125545 VI. 107.	125573 Juli 03 VI. 41.	127699 VI. 328.	127727 Sept. 05 VI. 78.
125574 VI. 447.	125575 Febr. 06 VI. 331.	127746 März 04 VI. 1222.	127766 Dez. 05 VI. 448.
125576 VI. 358.	125577 Juni 03 VI. 250.	127780 VI. 299.	127814 VI. 314.
125578 VI. 372.	125579 VI. 353.	127815 Juni 07 VI. 73.	127831 Okt. 04 VI. 1237.
125580 Jan. 06 VI. 257.	125581 Mai 05 VI. 388.	127834 Sept. 02 VI. 778.	127835 VI. 738.
125582 Juni 02 VI. 674.	125583 Febr. 05 VI. 798.	127855 Aug. 05 VI. 1270.	127856 Febr. 04 VI. 769.
125584 März 03 VI. 700.	125585 Nov. 02 VI. 753.	128046 Juli 07 VI. 126.	128049 VI. 992.
125586 Apr. 06 VI. 755.	125587 Mai 03 VI. 758.	128086 Mai 03 VI. 259.	128087 März 06 VI. 671.
125588 März 03 VI. 697.	125589 VI. 196.	128088 Sept. 06 VI. 750.	128116 VI. 1131.
125666 VI. 370.	125667 Jan. 06 VI. 794.	128117 VI. 1188.	128118 Jan. 06 VI. 796.
125668 Dez. 05 VI. 721.	125696 VI. 866.	128176 Aug. 05 VI. 251.	128195 VI. 962.
125697 Juni 04 VI. 482.	125698 VI. 359.	128196 VI. 322.	128212 VI. 1187.
125699 Okt. 02 VI. 760.	125916 Mai 02 VI. 582.	128361 Juni 03 VI. 726.	128456 VI. 1038.
125936 Apr. 04 VI. 42.	125988 Okt. 02 VI. 1108.	128462 Apr. 03 VI. 1175.	128573 Nov. 06 VI. 341.
125989 Okt. 02 VI. 1100.		128574 Aug. 05 VI. 263.	128575 VI. 589.
		128618 März 03 VI. 943.	128619 VI. 916.
126015 Febr. 05 VI. 131.	126042 Jan. 03 VI. 172.	128659 Apr. 06 VI. 757.	128660 VI. 239.
126133 VI. 956.	126136 VI. 189.	128725 VI. 655.	128726 VI. 1054.
126165 Okt. 02 VI. 762.	126172 VI. 999.	128728 VI. 571.	128753 VI. 400.
126173 VI. 1000.	126174 VI. 1001.	128754 Nov. 02 VI. 467.	128815 Sept. 04 VI. 714.
126175 VI. 686.	126196 Jan. 06 VI. 1230.	128845 Nov. 06 VI. 317.	128853 Juni 07 VI. 58.
126197 Jan. 03 VI. 116.	126198 Jan. 03 VI. 445.	128854 Sept. 04 VI. 60.	128855 Mai 08 VI. 1150.
126199 Febr. 04 VI. 452.	126311 Apr. 08 VI. 1011.	128858 Mai 05 VI. 993.	128904 VI. 244.
126340 Juli 03 VI. 1156.	126392 VI. 360.	128916 Febr. 04 VI. 772.	128955 VI. 559.
126393 VI. 326.	126410 Apr. 03 VI. 503.	128997 Mai 04 VI. 429.	128998 Juli 07 VI. 127.
126421 Apr. 02 VI. 120.	126443 Dez. 06 VI. 210.	129000 VI. 215.	129001 Juni 05 VI. 567.
126444 VI. 419.	126542 VI. 300.	129024 Sept. 04 VI. 103.	129027 Mai 08 VI. 1246.
126595 März 07 VI. 608.	126596 März 07 VI. 609.	129035 Febr. 04 VI. 454.	129036 März 04 VI. 455.
126597 Febr. 03 VI. 932.	126602 Apr. 03 VI. 501.	129074 VI. 441.	129147 Okt. 02 VI. 761.
126603 Nov. 06 VI. 327.	126607 Jan. 08 VI. 1006.	129164 VI. 174.	129165 VI. 151.
126671 Febr. 03 VI. 984.	126676 VI. 1002.	129237 Nov. 03 VI. 15.	129255 VI. 1222.
126795 Okt. 02 VI. 492.	126796 Okt. 04 VI. 1136.	129281 Nov. 04 VI. 821.	129283 Mai 02 VI. 741.
126797 VI. 1185.	126798 Juni 02 VI. 1212.	129325 Sept. 04 VI. 642.	129375 Aug. 06 VI. 529.
126799 Juli 06 VI. 595.	126801 VI. 961.	129388 VI. 967.	129417 Dez. 06 VI. 207.
126802 Aug. 06 VI. 974.	126803 VI. 362.	129418 Dez. 06 VI. 209.	129452 VI. 1133.
126804 Mai 08 VI. 384.	126959 VI. 1248.	129477 Sept. 05 VI. 831.	129478 VI. 211.
126960 VI. 1240.	126961 Mai 03 VI. 55.	129479 Jan. 08 VI. 473.	129495 Apr. 06 VI. 811.
126962 Sept. 05 VI. 556.	126963 Juni 04 VI. 506.	129494 VI. 945.	129539 VI. 1039.
126964 Apr. 06 VI. 756.	126965 VI. 754.	129540 Nov. 05 VI. 641.	129561 VI. 1152.
		129562 Mai 07 VI. 529.	129564 Okt. 06 VI. 739.
127086 Juli 02 VI. 1215.	127090 Jan. 06 VI. 795.	129684 Aug. 02 VI. 707.	129738 Juli 02 VI. 673.
127138 Juli 05 VI. 156.	127139 Apr. 08 VI. 1111.	129808 Jan. 04 VI. 1097.	129845 VI. 412.
127140 VI. 972.	127141 VI. 952.	129846 VI. 413.	129847 VI. 413.
127178 VI. 538.	127179 Apr. 03 VI. 94.	129848 VI. 414.	129884 VI. 1122.
127180 Apr. 03 VI. 95.	127245 VI. 237.	129885 VI. 647.	129967 VI. 1226.
127283 Juli 03 VI. 115.	127295 Juli 02 VI. 801.	129990 Okt. 05 VI. 57.	
127312 VI. 743.	127325 Juli 03 VI. 148.	130034 VI. 1055.	130035 VI. 1057.
127341 Mai 08 VI. 384.	127350 VI. 35.	130036 VI. 1061.	130073 Febr. 03 VI. 1123.
127361 Apr. 04 VI. 1064.	127362 März 07 VI. 997.	130119 Dez. 05 VI. 64.	130301 Mai 05 VI. 151.
127375 Nov. 04 VI. 436.	127388 Dez. 06 VI. 122.	130302 Mai 05 VI. 151.	130309 März 07 VII. 584.
127399 Juni 04 VI. 296.	127419 VI. 907.	130346 Aug. 03 VI. 1223.	130360 Dez. 02 VI. 482.
127424 Mai 08 VI. 1247.	127425 Dez. 04 VI. 499.	130438 Jan. 04 VI. 93.	130439 Nov. 04 VI. 32.
127438 VI. 371.	127439 VI. 369.	130440 Febr. 04 VI. 775.	130457 VI. 1251.
127440 Febr. 04 VI. 768.	127441 VI. 666.	130458 VI. 386.	130475 Aug. 05 VI. 874.
127447 VI. 1012.	127458 VI. 363.	130627 Juli 03 VI. 1073.	130628 VI. 832.
127459 VI. 364.	127465 Mai 08 VI. 830.	130629 Aug. 05 VI. 587.	130678 VI. 1077.
127466 VI. 751.	127495 VI. 379.	130679 Juni 04 VI. 51.	130680 Mai 05 VI. 151.
127505 VI. 1204.	127532 VI. 368.		

130681 Mai 05 VI. 152.	130720 Juli 03 VI. 979.	134029 VI. 972.	134139 Jan. 05 VI. 589.
130721 Juli 02 VI. 469.	130743 Juni 04 VI. 500.	134162 VI. 909.	134163 VI. 912.
130772 VI. 71.	130773 VI. 500.	134164 VI. 914.	134176 VI. 815.
130848 Okt. 04 VI. 821.	130849 Dez. 02 VI. 825.	134177 VI. 816.	134234 Jan. 04 VI.1106.
130943 Juni 02 VI. 468.		134306 Okt. 02 VI. 178.	134307 VI.1129.
131118 Nov. 04 VI. 599.	131245 Febr. 05 VI. 600.	134308 VI.1130.	134345 VI.1037.
131288 Dez. 05 VI. 892.	131289 VI. 485.	134360 VI. 178.	134370 Dez. 03 VI.1134.
131364 VI.1002.	131365 VI. 487.	134399 VI. 825.	134401 VI. 186.
131399 Aug. 03 VI.1123.	131400 Apr. 06 VI. 551.	134553 Jan. 05 VI.1229.	134559 VI.1062.
131401 Aug. 06 VI. 590.	131402 VI. 410.	134574 Febr. 07 VI. 983.	134672 Mai 08 VI.1245.
131403 VI. 329.	131404 VI. 73.	134704 Jan. 07 VI. 649.	134705 Juli 07 VI. 440.
131405 VI. 405.	131468 VI. 688.	134707 ¹⁾ VI.1083.	134932 VI. 969.
131469 Juli 03 VI. 672.	131513 VI. 968.	144947 VI. 636.	134962 VI. 814.
131526 Juli 02 VI. 218.	131527 Aug. 07 VI. 928.	134971 VI.1070.	134978 Juni 07 VI. 131.
131528 VI. 404.	131537 Dez. 06 VI. 212.	134979 Okt. 06 VI. 143.	134980 Okt. 06 VI. 145.
131538 VI. 311.	131567 Juni 06 VI. 691.	134981 Febr. 03 VI.1124.	134982 Juni 04 VI.1124.
131595 Aug. 03 VI.1135.	131723 VI.1133.	134983 Juli 03 VI. 61.	134984 VI.1191.
131724 VI. 364.	131725 Jan. 06 VI. 746.	134985 Jan. 07 VI. 426.	134986 Sept. 03 VI. 548.
131741 Apr. 03 VI.1143.	131757 Aug. 07 VI. 816.	134987 Nov. 03 VI.1225.	134988 März 04 VI.1294.
131758 VI. 812.	131860 Sept. 02 VI. 872.	135014 Okt. 05 VI. 924.	135015 Nov. 07 VI. 870.
131873 VI. 406.	131874 Sept. 02 VI. 763.	135017 März 07 VI. 928.	135167 VI. 959.
131934 VI. 585.	131961 Nov. 06 VI. 829.	135310 Jan. 04 VI.1284.	135331 Jan. 07 VI.1297.
131963 VI.1003.	131980 VI.1156.	135332 VI. 537.	135335 Apr. 08 VI. 715.
131986 VI.1008.	131987 VI.1009.	135371 VI.1192.	135407 VI. 415.
131999 Sept. 03 VI. 673.		135408 VI. 416.	135409 Jan. 06 VI. 386.
132025 Mai 05 VI. 214	132066 Okt. 05 VI. 282.	135410 Sept. 04 VI. 643.	135561 VI. 298.
132116 VI. 488.	132221 Sept. 04 VI. 104.	135562 Juli 04 VI.1783.	135563 VI. 644.
132222 Mai 08 VI.1245.	132266 Sept. 05 VI. 591.	135564 Okt. 06 VI. 564.	135565 Okt. 06 VI. 566.
132402 VI. 418.	132405 Aug. 05 VI. 587.	135634 Febr. 06 VI. 305.	135635 Apr. 06 VI. 658.
132422 Juli 04 VI. 543.	132423 Sept. 04 VI. 118.	135636 Jan. 06 VI. 747.	135637 VI. 759.
132424 VI. 633.	132431 VI. 193.	135638 Juni 04 VI. 563.	135725 VI.1066.
132475 VI. 142.	132477 VI. 568.	135729 VI.1140.	135738 VI. 693.
133511 VI. 957.	132537 VI. 964.	135771 VI. 489.	135835 VI.1100.
132605 März 03 VI. 36.	132606 Okt. 04 VI.1231.	135836 April 06 VI. 152.	135842 Jan. 06 VI.1036.
132607 Juni 04 VI.1113.	132621 VI. 534.	135843 VI.1037.	135952 VI. 639.
132622 VI. 409.	132644 Juli 04 VI. 514.	136015 VI. 417.	136016 Apr. 06 VI. 735.
132645 VI.1115.	132660 VI.1102.	136097 VI. 393.	136135 ²⁾ VI.1285.
132802 VI.1276.	132817 VI. 406.	136188 VI. 638.	136274 ³⁾ VI.1286.
132968 Jan. 06 VI.1035.		136323 Sept. 06 VI.1235.	136410 Juni 04 VI.1301.
133000 März 04 VI. 53.	133021 Aug. 07 VI. 17.	136411 VI.1227.	136565 Febr. 07 VII. 611.
133043 Dez. 03 VI. 712.	133145 VI.1949.	136614 Mai 05 VII. 443.	136616 Febr. 07 VII. 143.
133146 Juli 06 VI. 554.	133299 Dez. 07 VI.1111.	136617 Juli 06 VI. 483.	136618 VII. 553.
133300 VI.1189.	133458 Jan. 05 VI. 173.	136680 Juli 06 VI.1300.	136729 VII. 319.
133459 Dez. 02 VI.1116.	133466 VI. 958.	136777 VI. 374.	136778 VI. 381.
133474 März 08 VI. 265.	133478 VI.1065.	136779 VI. 533.	136788 VII. 117.
133480 Nov. 04 VI. 932.	133481 VI. 640.	136872 Fbr. 06 VII. 162.	136873 VII. 739.
133500 Dez. 06 VI. 170.	133542 VI. 18.	137033 Jan. 05 VII. 128.	137034 Jan. 05 VII. 129.
133563 Mai 08 VI.1248.	133564 VI.1150.	137074 VII. 165.	137078 VII. 196.
133631 VI.1277.	133679 Okt. 02 VI. 158.	137100 Aug. 04 VII. 33.	137108 VI. 668.
133686 VI. 417.	133709 Aug. 07 VI. 478.	137117 VII. 291.	137118 Nov. 06 VII. 126.
133714 April 07 VI. 982.	133719 VI. 431.	137119 Aug. 07 VII. 100.	137121 Febr. 03 VII. 646.
133758 VI.1249.	133760*) VI.1211.	137207 VII. 695.	137208 VII. 268.
133762 April 04 VI. 44.	133788 VI. 475.	137495 Jan. 05 VII. 161.	137566 VI. 402.
133896 Okt. 02 VI. 229.	133919 Apr. 06 VI.1210.	137584 März 06 VII. 85.	137585 VII. 622.
133940 Juli 07 VI. 648.	133950 Apr. 08 VI. 157.	137594 VII. 406.	137622 VII. 690.
133951 VI. 183.	133986 Juli 07 VI.1138.	137782 VI.1304.	137783 VI. 312.

*) Im Text (S. 1211) irrtümlich 133790. ¹⁾ Nichtig erklärt 19. Mai 1904. ²⁾ Übertragen auf C. H. Boehringer & Söhne, Januar 1905. ³⁾ Übertragen auf Chem. Werke Hansa, Juli 1903.

137784	VI. 636.	137814 Juli 03 VII. 48.	140848 Juli 07 VII. 324.	140955 Mai 06 VII. 475.
137846	Mai 05 VII. 255.	137847 Juli 05 VII. 51.	140960 VII. 458.	140963 VII. 506.
137884	Juli 06 VII. 299.	137935 Nov. 04 VII. 53.	140964 Juli 04 VII. 522.	140999 März 08 VII. 114.
137948	VI.1309.	137955 VI. 567.		
137956	VI.1299.			
138030	Mai 04 VI.1303.	138031 Mai 04 VII. 132.	141025 April 04 VII. 129.	141101 Mai 05 VI.1217.
138043	VI. 904.	138092 VI. 443.	141185 Apr. 07 VII. 701.	141186 Dez. 06 VII. 159.
138098	VI. 536.	138100 Mai 08 VI.1242.	141191 Sept. 06 VII. 304.	141234 März 07 VII. 585.
138104	März 07 VII. 527.	138105 Dez. 03 VI. 141.	141257 VII. 462.	141296 VII. 195.
138119	VII. 228.	138134 VI.1307.	141297 Sept. 06 VII. 318.	141346 Mai 07 VII. 23.
138141	VII. 729.	138147 VII. 346.	141354 VII. 362.	141355 VII. 227.
138166	VI.1305.	138167 VII. 229.	141356 VII. 316.	141357 VII. 520.
138177	Okt. 05 VI. 566.	138188 VI.1302.	141358 VII. 529.	141371 Sept. 04 VII. 567.
138207	Sept. 04 VI. 547.	138255 Apr. 08 VII. 517.	141398 Okt. 05 VII. 434.	141421 März 06 VII. 87.
138268	Sept. 06 VI. 894.	138324 Jan. 05 VII. 240.	141422 Okt. 06 VII. 698.	141450 Apr. 07 VI.1317.
138325	Jan. 07 VII. 241.	138345 Dez. 05 VII. 700.	141461 Apr. 08 VII. 518.	141497 Dez. 04 VI.1321.
138893	März 08 VII. 256.	138420 VII. 335.	141509 Juni 04 VII. 19.	141516 VII. 463.
138421	VII. 337.	138442 VII. 15.	141535 Juni 06 VII. 57.	141538 VI.1323.
138443	VII. 691.	138444 VII. 680.	141564 VII. 37.	141575 VII. 234.
138496	VI.1290.	138503 VII. 476.	141576 VII. 534.	141698 Mai 05 VII. 255.
138542	VI.1314.	138563 Dez. 06 VI.1303.	141699 Apr. 05 VII. 741.	141749 VI.1316.
138621	VII. 568.	138713 Mai 03 VII. 716.	141750 Mai 06 VII. 99.	141751 Okt. 04 VI.1295.
138763	VII. 339.	138780 VI.1308.	141752 Nov. 06 VII. 508.	141783 Juli 06 VII. 97.
138790	März 08 VII. 112.	138839 Mai 08 VII. 540.	141893 Aug. 04 VII. 64.	141970 VII. 497.
138845	Okt. 06 VII. 263.	138858 Juli 05 VII. 530.	141973 Apr. 06 VII. 744.	141974 VII. 668.
138902	VII. 445.	138903 VII. 264.	141975 VII. 101.	141976 Okt. 06 VII. 36.
138939	VI.1241.		141982 VII. 237.	
139099	VII. 501.	139127 VII. 422.	142052 VII. 176.	142061 VII. 465.
139204	VII. 73.	139213 VI. 905.	142116 Nov. 04 VII. 54.	142139 Apr. 05 VII. 745.
139217	Apr. 07 VI.1318.	139218 Okt. 06 VII. 118.	142153 VII. 387.	142154 VII. 209.
139287	Sept. 05 VII. 378.	139286 Febr. 07 VII. 433.	142155 VII. 531.	142415 Juni 04 VII. 759.
139327	Sept. 06 VI. 896.	139292 Mai 03 VII. 647.	142416 Juni 04 VII. 760.	142453 Juli 07 VII. 325.
139394	Juni 04 VII. 620.	139424 VII. 172.	142468 VII. 668.	142497 Sept. 03 VII. 422.
139425	VII. 174.	139428 Nov. 05 VII. 140.	142498 Sept. 03 VII. 423.	142506 VII. 261.
139429	März 07 VII. 547.	139430 VII. 533.	142507 VII. 262.	142512 VII. 213.
139431	Fbr. 05 VII. 578.	139457 Nov. 04 VII. 55.	142559 VII. 251.	142565 Okt. 04 VII. 345.
139552	Apr. 03 VI.1287.	139553 Febr. 08 VI.1302.	142700 VII. 265.	142897 Aug. 03 VII. 632.
139566	Juni 04 VII. 624.	139567 VII. 296.	142896 Okt. 05 VII. 686.	142899 VII. 466.
139568	Apr. 06 VII. 71.	139581 VII. 207.	142939 VII. 46.	142947 Jan. 05 VII. 343.
139633	VII. 227.	139634 VII. 229.	142963 VII. 233.	142997 Dez. 05 VII. 166.
139679	VII. 502.	139727 VII. 142.	143141 VII. 271.	143197 Nov. 07 VII. 24.
139732	Mai 04 VII. 474.	139807 Mai 04 VII. 529.	143387 VII. 388.	143448 VII. 715.
139834	VII. 232.	139835 VII. 232.	143449 Dez. 04 VII. 93.	143450 März 04 VII. 359.
139838	Sept. 05 VII. 279.	139907 VII. 612.	143455 Okt. 05 VII. 545.	143494 Sept. 07 VII. 497.
139909	Mai 08 VII. 455.	139956 März 08 VII. 113.	143596 Sept. 03 VII. 631.	143724 VII. 727.
139957	VII. 730.	139958	143725 VII. 669.	143726 VII. 716.
139959	VII. 732.	139960 Mai 05 VII. 686.	143761 Juni 04 VII. 556.	143804 VII. 199.
139961	Juli 04 VII. 345.	139989 Mai 03 VII. 552.	143858 VII. 174.	143892 VII. 387.
139993	VII. 268.		143893 VII. 313.	143897 Juli 06 VII. 408.
			143902 VII. 262.	
140127	VI.1311.	140128 VI.1312.	144092 VII. 323.	144104 Jan. 04 VII. 495.
140129	VI.1313.	140133 VI.1290.	144111 Sept. 05 VII. 223.	144119 VII. 492.
140222	VI.1313.	140318 Sept. 06 VII. 711.	144150 VII. 34.	144157 Okt. 03 VII. 528.
140319	Nov. 03 VII. 38.	140421 Okt. 03 VII. 348.	144249 VII. 280.	144286 VII. 306.
140541	Sept. 04 VII. 566.	140573 VII. 233.	144328 Aug. 07 VII. 18.	144393 VII. 633.
140602	Nov. 05 VI.1319.	140610 Nov. 03 VI.1320.	144431 VII. 657.	144432 VII. 658.
140613	Apr. 07 VI.1292.	140690 Apr. 06 VII. 458.	144464 VII. 500.	144475 Dez. 04 VII. 382.
140710	Okt. 05 VI. 923.	140733 VII. 504.	144536 Apr. 04 VII. 139.	144618 Aug. 04 VII. 376.
140792	VII. 503.	140827 Apr. 04 VII. 703.	144634 VII. 201.	144640 Sept. 06 VII. 380.
			144759 März 06 VII. 365.	144760 Dez. 05 VII. 708.

144761	VII. 681.	144762	VII. 532.	148113	Apr. 07 VII. 341.	148114	VII. 273.
144765	Nov. 04 VII. 490.	144788	VII. 297.	148179	VII. 121.	148198	Sept. 04 VII. 377.
144809	Aug. 05 VII. 57.			148206	VII. 751.	148207 ⁴⁾	VII. 747.
145061	Okt. 03 VII. 69.	145062	Juli 05 VII. 76.	148208	VII. 682.	148212	VII. 393.
145063	Jan. 04 VII. 80.	145188	VII. 189.	148213	VII. 395.	148280	Nov. 04 VII. 491.
145189	VII. 122.	145190	März 06 VII. 100.	148306	VII. 215.	148341	VII. 503.
145191	Apr. 08 VII. 130.	145237	VII. 222.	148342	VII. 504.	148501	Juni 06 VII. 307.
145239	VII. 197.	145375	VII. 477.	148505	Juli 06 VII. 438.	148506	Okt. 05 VII. 473.
145376	VII. 253.	145403	März 07 VII. 586.	148542	Mai 07 VII. 424.	148615	VII. 289.
145601	VII. 269.	145602	VII. 287.	148669	VII. 618.	148703	Okt. 06 VII. 87.
145603	VII. 635.	145604	VII. 119.	148749	März 07 VII. 66.	148760	VII. 81.
145605	VII. 120.	145762	VII. 541.	148767	VII. 210.	148792	VII. 186.
145763	VII. 541.	145877	März 08 VII. 567.	148874	Aug. 04 VII. 65.	148875	VII. 190.
145880	VII. 675.	145906	VII. 400.	148881	VII. 401.	148882	VII. 402.
145907	Okt. 05 VII. 379.	145908	VII. 467.	148943	Aug. 05 VII. 275.	148944	Mai 04 VII. 609.
145909	Febr. 04 VII. 551.	145910	VII. 281.	148964	März 06 VII. 570.	148977	VII. 95.
145911	Jan. 07 VII. 456.	145912	Jan. 07 VII. 457.	149022	Juli 05 VII. 132.	149106	VII. 385.
145913	VII. 449.	145914	VII. 450.	149322	Nov. 07 VII. 137.	149345	Okt. 05 VII. 641.
145915	VII. 450.	145996	VII. 692.	149346	VII. 258.	149409	Juli 06 VII. 314.
146064	Jan. 08 VII. 543.	146102	VII. 123.	149410	Juli 05 VII. 315.	149460	VII. 295.
146103	Okt. 05 VII. 29.	146174	Aug. 04 VII. 115.	149577	VII. 43.	149603	VII. 762.
146210	VII. 368.	146223	VII. 185.	149637	Aug. 07 VII. 509.	149638	Aug. 06 VII. 271.
146265	Apr. 06 VII. 417.	146238	VII. 188.	149676	VII. 579.	149748	Mai 04 VII. 109.
146294	Nov. 05 VII. 274.	146375	VII. 435.	149749	Mai 04 VII. 110.	149780	Mai 07 VII. 223.
146496	VII. 651.	146654	Febr. 07 VII. 366.	149781	VII. 226.	149791	VII. 764.
146655	VII. 452.	146690	VII. 28.	149801	VII. 194.	149893	Okt. 05 VII. 13.
146691	VII. 170.	146714	VII. 670.	149899	VII. 281.	149940	VII. 282.
146715	VII. 672.	146716	VII. 119.	149941	VII. 283.	149983	VII. 283.
146796	Mai 08 VII. 46.	146797	Febr. 05 VII. 564.	149989	VII. 284.		
146848	VII. 178.	146849	VII. 623.	150070	Aug. 05 VII. 642.	150124	VII. 396.
146914	März 07 VII. 548.	146915	Juni 04 VII. 558.	150135	VII. 460.	150201	Jan. 07 VII. 719.
146916	VII. 535.	146917	VII. 542.	150313	Dez. 05 VII. 96.	150322	VII. 175.
146946	VII. 52.	146947	Juni 07 VII. 705.	150323	Okt. 06 VII. 126.	150366	Nov. 07 VII. 67.
146948	VII. 656.	146949	VII. 659.	150373	VII. 383.	150434	VII. 627.
146950	VII. 123.			150440	Jan. 07 VII. 144.	150469	VII. 364.
147060	Juni 06 VII. 386.	147162	VII. 294.	150495	VII. 761.	150546	Okt. 05 VII. 514.
147228	VII. 263.	147276	Aug. 05 VII. 472.	150553	VII. 507.	150771	VII. 728.
147277	Febr. 06 VII. 163.	147278	VII. 654.	150765	Okt. 07 VII. 562.	150798	Apr. 05 VII. 45.
147279	VII. 655.	147280	VII. 655.	150799	VII. 636.	150800	März 08 VII. 90.
147403	VII. 537.	147530	Apr. 06 VII. 418.	150826	Apr. 07 VII. 9.	150827	Mai 08 VII. 733.
147552 ¹⁾	Jan. 06 VII. 58.	147580	Mai 05 VII. 642.	150834	VII. 526.	150914	März 08 VII. 419.
147632	Dez. 05 VII. 587.	147633 ²⁾	März 07 VII. 259.	150915	VII. 537.	150949	VII. 620.
147634	Jan. 06 VII. 704.	147635	VII. 494.	150980	Apr. 07 VII. 11.	150981	Juni 07 VII. 755.
147729	VII. 536.	147790	Okt. 05 VII. 639.	150982	Sept. 06 VII. 94.		
147839	VII. 726.	147851	VII. 177.	151017	VII. 439.	151018	VII. 216.
147852	VII. 131.	147862	VII. 499.	151036	VII. 710.	151042	Okt. 05 VII. 410.
147872	VII. 231.	147880	VII. 392.	151133	VII. 672.	151134	Juni 04 VII. 61.
147943	März 04 VII. 83.	147945	Apr. 07 VII. 242.	151188	Okt. 06 VII. 648.	151189	VII. 693.
147968	VII. 719.	147969	VII. 720.	151190	VII. 676.	151204	VII. 426.
147990	Dez. 07 VII. 554.	147999	Apr. 06 VII. 84.	151205	VII. 451.	151206	VII. 321.
148011	März 07 VII. 372.	148024	VII. 524.	151207	VII. 322.	151279	VII. 416.
148031	VII. 137.	148054	Mai 05 VII. 26.	151332	VII. 397.	151384	VII. 221.
148069 ³⁾	VII. 40.	148079	Nov. 04 VII. 164.	151435	Dez. 06 VII. 260.	151511	VII. 198.
148080 ⁴⁾	VII. 746.	148085	Mai 05 VII. 98.	151512	VII. 211.	151513	VII. 213.
148109	Apr. 07 VII. 181.	148110	VII. 192.	151538	VII. 250.	151545	VII. 649.

¹⁾ Übertragen auf Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Dezember 1903. ²⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, November 1904. ³⁾ Übertragen auf C. H. Boehringer & Söhne, Januar 1905. ⁴⁾ Übertragen auf Dr. G. Merling, Juli 1906, auf Schimmel & Co., November 1906.

151597	VII. 683.	151724	VII. 712.	155731 Jan. 05	VII. 789.	155732	VII. 683.
151725 Aug. 05	VII. 644.	151768 Mai 06	VII. 544.	155740	VII. 399.	155782 Okt. 05	VII. 330.
151864 Mai 08	VII. 31.	151866	VII. 285.	155798	VII. 722.		
151880 März 06	VII. 41.	151981 Sept. 06	VII. 104.	156004 Nov. 06	VII. 470.	156055	VII. 684.
152012 Apr. 07	VII. 78.	152013	VII. 200.	156056	VIII. 288.	156110	VII. 629.
152019 März 05	VII. 276.	152027 Juli 06	VII. 546.	156115	VII. 738.	156156 Jan. 06	VIII. 718.
152063 Mai 07	VII. 105.	152174	VII. 697.	156157	VIII. 622.	156177 Febr. 07	VIII. 809.
152175	VII. 167.	152305	VII. 453.	156333	VIII. 203.	156352 Jan. 07	VIII. 715.
152344	VII. 454.	152373 Okt. 07	VII. 529.	156383	VII. 622.	156384	VII. 660.
152406 Aug. 07	VII. 576.	152483	VII. 447.	156385	VII. 661.	156388	VII. 773.
152484	VII. 389.	152548	VII. 267.	156398	VII. 614.	156440	VIII. 656.
152552 Okt. 06	VII. 467.	152595	VII. 535.	156477	VIII. 321.	156478 Apr. 07	VIII. 766.
152652	VII. 88.	152661 Sept. 06	VII. 468.	156560	VII. 736.	156564	VIII. 587.
152662 Nov. 07	VII. 320.	152679	VII. 428.	156613	VIII. 158.	156759	VIII. 293.
152683	VII. 290.	152689 Aug. 07	VII. 515.	156760	VIII. 400.	156762	VIII. 240.
152717	VII. 539.	152814	VII. 688.	156803	VIII. 286.	156828	VIII. 632.
152862 Sept. 06	VII. 461.	152879 Nov. 05	VII. 75.	156829 März 06	VIII. 441.	156900	VII. 677.
152884	VII. 389.	152907	VII. 300.	156901	VII. 678.	156954	VII. 709.
152926 Dez. 05	VII. 361.	152953 Okt. 06	VII. 471.	156960	VIII. 254.	156998 Juli 05	VII. 707.
153120 Febr. 07	VII. 724.	153130 Juni 06	VII. 512.	157103 Febr. 07	VIII. 810.	157123	VIII. 230.
153121	VII. 674.	153122	VII. 677.	157173	VIII. 56.	157288	VII. 333.
153123 Sept. 06	VII. 94.	153129	VII. 182.	157300	VIII. 689.	157325	VIII. 657.
153130	VII. 512.	153146	VII. 573.	157355	VII. 616.	157449	VIII. 351.
153191	VII. 570.	153193 Dez. 05	VII. 68.	157495	VIII. 577.	157508 Mrz. 06	VIII. 720.
153194	VII. 169.	153195 Dez. 05	VII. 133.	157540	VII. 549.	157541	VII. 296.
153297 Apr. 07	VII. 391.	153298	VII. 404.	157553 ¹⁾	VII. 607.	157554 Jan. 07	VII. 608.
153299 Dez. 06	VII. 375.	153361 Aug. 05	VII. 521.	157572	VII. 638.	157573 Apr. 07	VIII. 156.
153418 März 05	VII. 277.	153517	VII. 239.	157590	VII. 766.	157617	VIII. 398.
153518	VII. 533.	153557	VII. 430.	157647 ²⁾	VII. 635.	157684	VIII. 377.
153575	VII. 736.	153576	VII. 251.	157685	VIII. 353.	157693	VII. 694.
153577 März 06	VII. 270.	153767 Dez. 05	VII. 696.	157710	VII. 780.	157786	VII. 411.
153770	VII. 238.	153860	VII. 619.	157816	VIII. 70.	157840	VII. 779.
153861	VII. 637.	153916 Mai 06	VII. 545.	157859	VIII. 104.	157861 Mai 08	VIII. 517.
153924	VII. 765.	153939 Okt. 06	VII. 369.	157862 Juni 07	VIII. 815.	157909	VII. 777.
153940 Okt. 06	VII. 370.	153994 Nov. 05	VII. 513.	157910	VII. 779.		
154054	VII. 21.	154086	VII. 91.	158075 ³⁾ Jan. 08	VII. 744.	158076	VII. 776.
154107	VII. 764.	154108	VII. 538.	158077 Apr. 07	VII. 342.	158078 Juni 07	VII. 327.
154336	VII. 367.	154337	VII. 217.	158088	VII. 617.	158089 Febr. 07	VIII. 420.
154338	VII. 288.	154353	VII. 191.	158090	VIII. 397.	158091 Febr. 07	VIII. 493.
154448 Dez. 05	VII. 326.	154493	VII. 770.	158100 Apr. 07	VII. 343.	158101 Apr. 07	VII. 783.
154499 Apr. 08	VII. 111.	154511	VII. 286.	158134 Aug. 07	VII. 784.	158136	VII. 569.
154524	VII. 273.	154533	VII. 469.	158147	VIII. 633.	158148	VIII. 572.
154528	VII. 108.	154556 Apr. 07	VII. 79.	158149	VIII. 585.	158150	VIII. 311.
154652	VII. 580.	154654 Jan. 05	VII. 757.	158219	VIII. 87.	158220	VII. 650.
154655 Jan. 05	VII. 771.	154656 Febr. 07	VII. 725.	158252	VII. 753.	158257	VIII. 314.
154657	VII. 769.	154658 Dez. 06	VII. 758.	158277	VIII. 263.	158278 Apr. 07	VIII. 265.
154688 Sept. 06	VII. 470.	154871 Febr. 05	VII. 459.	158287	VIII. 314.	158328	VII. 561.
155044	VII. 421.	155045	VII. 184.	158346	VIII. 396.	158349	VIII. 539.
155083 Mai 05	VII. 405.	155396	VII. 475.	158413	VIII. 263.	158474	VIII. 342.
155415	VII. 230.	155440	VII. 191.	158499 Apr. 08	VII. 783.	158500	VII. 782.
155541 Okt. 06	VII. 329.	155567	VII. 613.	158532	VIII. 139.	158543	VIII. 124.
155568 Juli 06	VII. 103.	155572	VII. 220.	158591	VII. 663.	158592	VII. 665.
155628	VII. 257.	155629 Aug. 05	VII. 629.	158609 Mai 07	VII. 774.	158620 ⁴⁾	VII. 699.
155630	VII. 576.	155631 März 05	VII. 89.	158621	VII. 666.	158625	VIII. 442.
155632	VII. 689.	155633	VII. 173.	158662 Mai 06	VIII. 813.	158716 Mai 05	VII. 619.
				158717	VII. 767.	158718	VIII. 402.

¹⁾ Übertragen auf Dr. R. Honcamp, Januar 1908. ²⁾ Übertragen auf Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik Holzminden, Januar 1908. ³⁾ Übertragen auf Dr. G. Merling, Juli 1906, auf Schimmel & Co., November 1906. ⁴⁾ Übertragen auf J. D. Riedel, Juli 1905.

158761 März 06 VIII. 529.	158890 VII. 664.	162656 VIII. 931.	162657 VIII. 1076.
158891 VIII. 253.	158923 Feb. 08 VIII. 167.	162658 VIII. 130.	162670 VIII. 436.
158927 Apr. 06 VIII. 748.	158951 VIII. 277.	162726 Okt. 07 VIII. 844.	162792 VIII. 253.
158988 Okt. 06 VIII. 159.		162822 VIII. 1276.	162823 VIII. 985.
159097 VIII. 801.	159129 VIII. 323.	162824 VIII. 363.	162863 Apr. 06 VIII. 1263.
159353 Feb. 08 VIII. 168.	159414 Jan. 07 VIII. 358.	162875 VIII. 43.	
159428 VIII. 838.	159691 VIII. 827.	163001 Juli 07 VIII. 816.	163034 Juli 06 VIII. 974.
159692 VII. 713.	159724 VIII. 337.	163035 VIII. 986.	163036 VIII. 987.
159725 Juli 06 VIII. 800.	159748 VII. 627.	163037 VIII. 987.	163038 VIII. 988.
159749 VII. 422.	159942 VIII. 350.	163039 VIII. 404.	163040 Juli 06 VIII. 121.
160040 VIII. 573.	160041 VIII. 815.	163041 VIII. 257.	163042 VIII. 268.
160102 VIII. 86.	160103 Mrz. 06 VIII. 983.	163043 VIII. 391.	163053 VIII. 655.
160104 VIII. 236.	160109 VIII. 814.	163054 VIII. 623.	163055 Nov. 06 VIII. 725.
160169 VIII. 279.	160170 VIII. 133.	163103 VIII. 67.	163104 Dez. 06 VIII. 192.
160172 Okt. 06 VIII. 720.	160273 VIII. 1190.	163141 VIII. 555.	163142 VIII. 556.
160281 Jan. 07 VIII. 565.	160304 VIII. 132.	163143 VIII. 807.	163163 VIII. 1093.
160395 Apr. 07 VIII. 773.	160470 VIII. 1233.	163185 VIII. 136.	163186 VIII. 137.
160471 VIII. 983.	160536 VIII. 657.	163200 VIII. 1084.	163238 VIII. 921.
160674 VIII. 554.	160675 VIII. 555.	163239 Apr. 07 VIII. 521.	163276 VIII. 363.
160710 VIII. 494.	160783 VIII. 423.	163280 VIII. 432.	163321 VIII. 683.
160788 VIII. 709.	160789 Apr. 07 VIII. 522.	163446 VIII. 928.	163447 VIII. 301.
160790 Okt. 07 VIII. 797.	160814 VIII. 353.	163515 Dez. 05 VIII. 387.	163516 VIII. 109.
160815 Apr. 07 VIII. 521.	160816 Okt. 07 VIII. 797.	163517 VIII. 251.	163518 Sept. 06 VIII. 955.
160817 VIII. 435.	160834 Mrz. 06 VIII. 1288.	163621 VIII. 829.	163644 VIII. 730.
		163645 VIII. 581.	163646 VIII. 324.
		163647 VIII. 310.	163842 VIII. 74.
161026 VIII. 256.	161035 VIII. 270.	164123 VIII. 858.	164128 VIII. 950.
161151 Okt. 06 VIII. 722.	161171 VIII. 1268.	164129 VIII. 248.	164130 VIII. 107.
161190 VII. 728.	161235 VIII. 1240.	164292 VIII. 231.	164293 VIII. 235.
161263 März 07 VIII. 826.	161277 Jan. 07 VIII. 716.	164294 VIII. 1260.	164295 VIII. 138.
161306 VIII. 1330.	161340 VIII. 162.	164296 VIII. 1267.	164297 Dez. 06 VIII. 23.
161341 VIII. 135.	161400 Apr. 08 VIII. 1170.	164298 VIII. 1234.	164317 VIII. 603.
161401 Nov. 06 VIII. 1180.	161424 VIII. 727.	164318 VIII. 604.	164319 VIII. 605.
161450 Okt. 06 VIII. 163.	161462 Mrz. 07 VIII. 798.	164320 VIII. 500.	164365 VIII. 1053.
161463 VIII. 428.	161493 VIII. 1137.	164366 VIII. 1283.	164384 VIII. 433.
161512 VIII. 72.	161515 Mai 07 VIII. 811.	164424 VIII. 1129.	164425 VIII. 1146.
161516 Aug. 07 VIII. 773.	161523 VIII. 1331.	164426 Dez. 06 VIII. 1239.	164504 Okt. 06 VIII. 852.
161663 Apr. 07 VIII. 1202.	161664 VIII. 92.	164505 ²⁾ VIII. 1296.	164506 Juli 06 VIII. 909.
161665 VII. 786.	161699 Juli 06 VIII. 528.	164507 VIII. 1338.	164508 Apr. 08 VIII. 227.
161720 VIII. 686.	161725 ¹⁾ VIII. 960.	164509 VIII. 352.	164510 VIII. 921.
161744 VIII. 827.	161775 VIII. 826.	164516 VIII. 606.	164610 Feb. 08 VIII. 911.
161882 VIII. 66.	161922 VIII. 710.	164611 Feb. 08 VIII. 912.	164612 VIII. 1192.
161923 VIII. 344.	161939 VIII. 914.	164655 VIII. 647.	164663 VIII. 1211.
161954 VIII. 252.		164664 Juli 06 VIII. 1206.	164666 Okt. 07 VIII. 129.
162009 VIII. 659.	162010 Okt. 07 VIII. 843.	164727 VIII. 269.	164755 VIII. 53.
162034 VIII. 202.	162035 VIII. 258.	164791 VIII. 280.	164880 Apr. 07 VIII. 350.
162059 VIII. 1203.	162069 VIII. 589.	164883 VIII. 1265.	164884 VIII. 946.
162117 VIII. 711.	162156 VIII. 767.	164989 Dez. 06 VIII. 626.	164990 VIII. 557.
162180 Dez. 07 VIII. 734.	162198 VIII. 357.	165007 Okt. 07 VIII. 797.	165102 VIII. 693.
162219 VIII. 1090.	162220 VIII. 1066.	165126 VIII. 186.	165127 VIII. 188.
162227 VIII. 819.	162280 VIII. 1071.	165139 VIII. 325.	165140 VIII. 328.
162281 VIII. 1270.	162322 VIII. 154.	165149 VIII. 429.	165219 VIII. 873.
162336 VIII. 1145.	162394 VIII. 86.	165222 VIII. 1079.	165223 VIII. 1088.
162395 VIII. 909.	162625 Jan. 08 VIII. 855.	165224 Nov. 07 VIII. 1117.	165225 VIII. 1072.
162626 Jan. 08 VIII. 857.	162627 Okt. 06 VIII. 736.	165226 Jan. 08 VIII. 518.	165280 ³⁾ Mai 06 VIII. 41.
162629 Apr. 07 VIII. 15.	162630 VIII. 984.	165281 VIII. 1120.	165311 Juli 06 VIII. 975.
162635 VIII. 707.	162636 VIII. 707.		

¹⁾ Übertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Oktober 1905. ²⁾ Übertragen auf Dr. G. Merling, Juli 1906, auf Schimmel & Co., November 1906. ³⁾ Übertragen auf Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning und Badische Anilin- und Sodafabrik.

165327	VIII. 718.	165429	VIII. 354.	168273 Juli 06	VIII. 115.	168288 Apr.07	VIII. 360.
165502	VIII. 559.	165561	VIII.1139.	168291	VIII. 29.	168292	VIII. 410.
165562	VIII.1141.	165575 Apr.07	VIII. 635.	168293	VIII.1131.	168299	VIII. 629.
165649	VIII.1106.	165650 Feb.08	VIII. 133.	168301 Apr.07	VIII. 437.	168302	VIII. 425.
165691	VIII. 415.	165692	VIII.1073.	168395	VIII. 445.	168405	VIII.1077.
165693	VIII.1082.	165726	VIII.1284.	168406	VIII.1095.	168407	VIII.1095.
165727	VIII.1277.	165728	VIII. 289.	168408	VIII.1208.	168451 Dez.06	VIII.1122.
165743	VIII. 663.	165807 ³⁾	VIII. 47.	168516	VIII. 775.	168553	VIII.1109.
165808	VIII. 44.	165823 Okt.07	VIII. 726.	168598	VIII. 853.	168610	VIII. 611.
165860	VIII. 262.	165894	VIII.1300.	168683	VIII. 431.	168728	VIII.1057.
165895	VIII.1301.	165896	VIII.1302.	168729	VIII. 48.	168824 Dez.07	VIII. 165.
165897 Dez.06	VIII.1215.	165898	VIII.1153.	168857 Juli 07	VIII. 600.	168941	VIII.1043.
165980	VIII.1193.	165984 Dez.07	VIII.1127.	168948 Juni 06	VIII. 530.		
166087	VIII. 842.	166181 ¹⁾	VIII. 144.	169086	VIII. 729.	169186	VIII. 403.
166213	VIII. 406.	166214	VIII. 407.	169247	VIII. 949.	169356 Aug.07	VIII.1204.
166266	VIII.1108.	166267	VIII.1139.	169357 Mrz.08	VIII. 95.	169358	VIII. 389.
166308 Apr.08	VIII. 205.	166310	VIII.1177.	169579 Mai 07	VIII. 579.	169683	VIII. 673.
166351 Jan.08	VIII. 636.	166357	VIII. 32.	169730 ²⁾	VIII. 61.	169732	VIII. 688.
166358	VIII.1276.	166359	VIII.1120.	169746	VIII.1033.	169787	VIII.1012.
166360 Dez.06	VIII. 22.	166362	VIII.1155.	169819	VIII.1029.	169826 Feb.08	VIII. 567.
166363	VIII. 518.	166433	VIII. 327.	169856	VIII. 749.	169923 Aug.07	VIII. 850.
166448	VIII.1095.	166477	VIII. 417.	169929	VIII. 195.	169992 Feb.07	VIII. 76.
166600	VIII. 110.	166679 Dez.06	VIII. 512.	170045	VIII. 174.	170048 Okt.07	VIII. 537.
166680	VIII. 811.	166722	VIII.1331.	170049 Juni 07	VIII. 539.	170113	VIII. 329.
166748	VIII. 241.	166768	VIII. 607.	170132 Dez.06	VIII. 771.	170228	VIII. 863.
166783	VIII. 877.	166835	VIII. 353.	170230 Sept.07	VIII. 158.	170302 Jan.07	VIII.1132.
166864	VIII. 808.	166865	VIII. 805.	170329	VIII. 233.	170475	VIII. 819.
166898	VIII.1292.	166899	VIII.1294.	170476	VIII. 802.	170477	VIII. 700.
166980 Dez.07	VIII. 628.			170513	VIII. 700.	170533 Jan.08	VIII. 33.
167012	VIII. 752.	167053 Mai 07	VIII.1047.	170534 Juli 06	VIII.1126.	170555	VIII.1143.
167077 Apr.06	VIII. 360.	167137 Mai 08	VIII. 40.	170562	VIII. 348.	170586	VIII.1062.
167138	VIII.1149.	167139	VIII. 177.	170587	VIII.1002.	170629	VIII.1121.
167140	VIII.1130.	167143 Feb.08	VIII. 593.	170630	VIII. 168.	170657	VIII.1142.
167159	VIII. 531.	167169	VIII. 232.	170727 Aug.07	VIII.1232.	170728	VIII. 250.
167170 Juli 07	VIII. 945.	167203 Apr.07	VIII. 621.	170819 Sept.07	VIII. 592.	170905	VIII. 886.
167211	VIII. 128.	167255	VIII. 343.	170907	VIII.1105.	170978	VIII. 444.
167257	VIII. 588.	167258	VIII. 591.	171024	VIII. 640.	171028	VIII. 499.
167297	VIII. 90.	167304	VIII. 67.	171118	VIII. 806.	171146	VIII. 69.
167317	VIII.1181.	167332	VIII.1118.	171147	VIII.1115.	171172	VIII. 411.
167333	VIII. 610.	167348 Apr.08	VIII. 207.	171177	VIII. 783.	171292	VIII.1091.
167410	VIII. 297.	167423	VIII. 446.	171293	VIII. 304.	171294	VIII.1113.
167424	VIII. 447.	167429	VIII. 822.	171351	VIII. 864.	171379	VIII. 930.
167458 Dez.07	VIII. 164.	167461	VIII. 239.	171453	VIII. 959.	171459	VIII. 504.
167462 Mai 07	VIII.1048.	167463 Mai 07	VIII.1049.	171485	VIII.1231.	171588	VIII. 299.
167468 Nov.07	VIII. 702.	167497	VIII. 723.	171667 Mai 08	VIII. 676.	171684	VIII. 193.
167530	VIII. 878.	167561	VIII. 638.	171785	VIII. 355.	171787	VIII. 68.
167572 Mai 06	VIII.1241.	167637 Dez.07	VIII.1236.	171788	VIII.1194.	171789	VIII. 85.
167640	VIII. 585.	167641	VIII. 378.	171790	VIII. 933.	171835 Juli 07	VIII. 77.
167698	VIII. 388.	167699	VIII. 266.	171836	VIII. 338.	171864 Aug.06	VIII. 846.
167743	VIII. 273.	167769	VIII. 751.	171871 Sept.07	VIII. 806.	171900	VIII. 19.
167770	VIII. 533.	167771	VIII. 430.	171904	VIII. 570.	171935	VIII. 20.
167805	VIII. 501.	167820	VIII. 803.	171939	VIII. 369.	171992	VIII.1077.
167830	VIII. 431.	167879	VIII.1152.	172016	VIII. 820.	172079	VIII. 764.
167933	VIII. 594.			172105	VIII. 276.	172106	VIII. 118.
168042	VIII. 352.	168080 Apr.08	VIII. 208.	172118	VIII. 534.	172168	VIII. 568.
168115 Apr.07	VIII. 519.	168123	VIII. 664.	172217	VIII. 52.	172800	VIII. 274.
168156 Apr.07	VIII. 851.	168229	VIII. 496.				

¹⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Dezember 1906. ²⁾ Übertragen auf Nitritfabrik A.-G. Köpenick, Dezember 1906. ³⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik und Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, April 1908.

172301	VIII.1004.	172319	VIII. 696.	175662	VIII.1305.	175663	VIII. 272.
172404	VIII.1107.	172446	VIII. 646.	175666	VIII. 698.	175795	VIII.1065.
172447	VIII.1005.	172457	VIII. 618.	175796	VIII.1158.	175797	VIII. 390.
172461 <i>Nov. 07</i>	VIII. 97.	172464	VIII. 316.	175825 <i>Mai 07</i>	VIII. 199.	175826 <i>Mai 07</i>	VIII. 201.
172465	VIII. 838.	172568	VIII.1002.	175827	VIII. 612.	175828	VIII. 729.
172569 <i>Nov. 07</i>	VIII. 118.	172575	VIII. 331.	175829 <i>Jan. 07</i>	VIII. 817.		
172609	VIII. 371.	172642	VIII. 238.	176018	VIII. 372.	176019	VIII. 374.
172643	VIII. 595.	172653	VIII.1286.	176045	VIII. 737.	176046	VIII. 125.
172654	VIII. 113.	172662 <i>Juli 07</i>	VIII. 847.	176062 ²⁾	VIII. 859.	176063 <i>Sept 07</i>	VIII.1128.
172675	VIII. 879.	172676	VIII. 879.	176227	VIII. 671.	176428	VIII. 466.
172683	VIII.1212.	172684	VIII. 340.	176617	VIII. 436.	176618 <i>Mai 08</i>	VIII. 651.
172688	VIII. 259.	172724	VIII.1271.	176619	VIII. 653.	176620 <i>Mai 08</i>	VIII. 652.
172731	VIII. 597.	172732	VIII. 598.	176621 <i>Okt. 07</i>	VIII. 166.	176640	VIII. 562.
172733	VIII. 354.	172877	VIII.1343.	176641	VIII. 336.	176945	VIII.1226.
172885	VIII.1099.	172886	VIII.1099.	176954	VIII. 558.	176955	VIII. 335.
172930	VIII. 306.	172931 <i>Jan. 08</i>	VIII. 64.	176956	VIII. 368.		
172932	VIII.1133.	172933	VIII.1209.	177053	VIII. 907.	177054 <i>Dez. 07</i>	VIII. 948.
172978	VIII. 134.	172979	VIII.1104.	177109	VIII.1213.	177171	VIII. 876.
172980	VIII.1068.	172983	VIII. 571.	177173	VIII. 82.	177174	VIII. 24.
173011	VIII. 668.	173240	VIII. 939.	177178	VIII. 690.	177290	VIII.1332.
173241	VIII.1093.	173248	VIII. 577.	177291	VIII.1333.	177295	VIII. 438.
173249	VIII. 619.	173322	VIII. 845.	177296 <i>Fbr. 08</i>	VIII. 439.	177345	VIII. 478.
173522	VIII. 172.	173523	VIII. 161.	177346	VIII. 478.	177347	VIII. 479.
173610	VIII.1044.	173631	VIII.1027.	177490 ³⁾	VIII. 148.	177491	VIII. 390.
173685	VIII. 826.	173729 <i>Nov. 07</i>	VIII.1198.	177493	VIII. 777.	177574	VIII. 375.
173730	VIII. 165.	173775 <i>Juni 07</i>	VIII.1177.	177614	VIII.1255.	177615	VIII.1252.
173776	VIII. 951.	173878	VIII. 361.	177622	VIII. 590.	177623	VIII. 561.
174068	VIII. 18.	174106	VIII. 575.	177624	VIII. 620.	177694	VIII.1068.
174127	VIII. 448.	174131	VIII. 320.	177709	VIII. 885.	177768	VIII.1148.
174178	VIII.1078.	174238 <i>Mai 07</i>	VIII. 150.	177925	VIII. 671.	177952	VIII. 361.
174239	VIII.1257.	174279	VIII.1259.	178088	VIII. 759.	178089	VIII. 760.
174331	VIII. 788.	174380 <i>Mrz. 08</i>	VIII.1164.	178129	VIII. 365.	178130	VIII. 346.
174494	VIII. 359.	174496 <i>Okt. 07</i>	VIII.1273.	178172	VIII.1178.	178173	VIII.1179.
174497	VIII. 120.	174548 <i>Apr. 08</i>	VIII. 701.	178295	VIII. 853.	178298 <i>Nov. 07</i>	VIII.1291.
174557	VIII. 608.	174699	VIII. 365.	178299	VIII. 98.	178304	VIII. 615.
174745 <i>Mrz. 08</i>	VIII. 840.	174789	VIII. 610.	178621	VIII. 649.	178631	VIII. 255.
174905	VIII. 619.	174914	VIII.1112.	178688	VIII. 536.	178764 <i>Apr. 08</i>	VIII. 228.
174941	VIII.1238.	174984	VIII. 307.	178769	VIII. 198.	178803	VIII. 692.
175022 <i>Mai 07</i>	VIII. 92.	175023	VIII. 182.	178840	VIII. 332.	178841	VIII. 510.
175024	VIII. 283.	175034	VIII. 535.	178842	VIII. 444.	178934	VIII.1315.
175067	VIII. 356.	175068 <i>Juli 07</i>	VIII.1159.	178935	VIII.1106.	178936	VIII. 650.
175069	VIII. 291.	175070	VIII. 140.	178940	VIII. 755.	178982	VIII. 782.
175071 <i>Mrz. 08</i>	VIII. 54.	175077	VIII. 825.	179020 <i>Mrz. 08</i>	VIII. 209.	179021	VIII. 786.
175078 <i>Sept. 07</i>	VIII. 35.	175079	VIII.1168.	179212	VIII.1172.	179224	VIII. 586.
175080	VIII.1021.	175097	VIII.1314.	179225	VIII. 757.	179294	VIII. 497.
175209 <i>Juni 07</i>	VIII. 17.	175217	VIII. 724.	179295	VIII. 498.	179351	VIII. 442.
175290	VIII. 558.	175295	VIII. 152.	179454	VIII. 362.	179510	VIII. 60.
175396	VIII. 712.	175415	VIII.1150.	179564 <i>Mai 08</i>	VIII. 84.	179589 <i>Fbr. 07</i>	VIII. 151.
175423	VIII. 425.	175451	VIII. 865.	179590 <i>Jan. 08</i>	VIII. 917.	179591 <i>Jan. 08</i>	VIII.1218.
175582	VIII. 94.	175585	VIII.1122.	179608	VIII. 337.	179627	VIII. 993.
175586 <i>Aug. 07</i>	VIII. 392.	175587	VIII.1298.	179671	VIII. 333.	179738	VIII.1334.
175588	VIII.1086.	175589	VIII.1087.	179759	VIII. 418.	179829	VIII. 569.
175590	VIII.1174.	175591 ¹⁾	VIII.1176.	179839	VIII. 769.	179881	VIII. 853.
175592 ²⁾	VIII.1085.	175593	VIII. 649.	179884	VIII. 761.	179893	VIII. 357.
175625	VIII. 624.	175626	VIII. 345.	179916	VIII. 274.	179933	VIII. 416.
175627	VIII. 505.	175628	VIII. 509.	179946	VIII.1100.	179948	VIII.1275.
175629	VIII. 359.	175630	VIII. 734.	179960	VIII. 778.	179961	VIII. 779.

¹⁾ Übertragen auf E. Merck, Oktober 1906. ²⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Oktober 1906. ³⁾ Übertragen auf Badische Anilin- und Sodafabrik, Dezember 1906.

180011	VIII. 58.	180016	VIII. 334.	185042	VIII.1312.	185183 Juli 07	VIII.1351.
180031	VIII. 183.	180069	VIII. 362.	185277	VIII.1380.	185598	VIII.1184.
180087	VIII. 962.	180089	VIII. 721.	185601 Juli 07	VIII.1160.	185688 Aug.07	VIII. 824.
180097 Mai 08	VIII. 440.	180119	VIII.1063.	185689	VIII.1350.	185800	VIII. 955.
180120 Apr.07	VIII. 982.	180147	VIII. 684.	185933	VIII.1318.	185962	VIII.1217.
180157	VIII. 355.	180162	VIII. 812.	185963	VIII.1080.	185986	VIII. 526.
180202	VIII.1254.	180203	VIII. 101.	186005	VIII.1237.	186050 Aug.07	VIII. 886.
180204	VIII. 102.	180291	VIII. 997.	186111	VIII. 953.	186214	VIII. 963.
180292	VIII. 999.	180301	VIII. 704.	186257	VIII. 705.	186263	VIII. 916.
180394	VIII. 408.	180395	VIII.1169.	186442	VIII. 869.	186443	VIII. 870.
180424	VIII.1102.	180481	VIII. 609.	186456	VIII.1070.	186526	VIII. 237.
180529	VIII. 50.	180622	VIII. 964.	186655	VIII. 602.	186659	VIII. 958.
180638	VIII. 27.	180669	VIII.1092.	186689	VIII. 830.	186739 ¹⁾	VIII.1123.
180727	VIII. 880.	180832	VIII. 52.	186740	VIII. 968.	186860	VIII. 748.
180867	VIII.1195.	180875	VIII. 81.	186884 Mrz.08	VIII.1166.	186885	VIII. 917.
180926 Apr. 07	VIII. 82.			186933 Sept. 07	VIII.		
181116	VIII. 112.	181124	VIII. 621.	187138 Mai 08	VIII.1163.	187209	VIII.1025.
181125	VIII. 787.	181174 Nov.07	VIII. 867.	187254	VIII. 941.	187449	VIII. 966.
181175	VIII.1017.	181176	VIII. 376.	187586	VIII. 486.	187593	VIII.1007.
181177 Mai 08	VIII. 38.	181178	VIII. 179.	187684	VIII.1318.	187822	VIII. 968.
181179	VIII. 126.	181287	VIII.1023.	187823	VIII. 768.	187868 Okt. 07	VIII. 793.
181288	VIII. 926.	181324	VIII. 989.	187869	VIII.1200.	187943	VIII.1198.
181326	VIII. 666.	181327 Apr.07	VIII. 792.	187990	VIII.1089.		
181333	VIII. 173.	181509	VIII. 908.	188005 Mai 08	VIII.1221.	188054 Mrz.08	VIII.1161.
181510	VIII.1171.	181593	VIII. 938.	188055 Mrz.08	VIII.1161.	188318 ²⁾	VIII.1196.
181658	VIII. 477.	181659	VIII. 275.	188378	VIII.1359.	188434	VIII. 970.
181714	VIII. 678.	181721	VIII. 735.	188505	VIII.1360.	188506	VIII. 936.
181722	VIII. 284.	181723	VIII. 393.	188571	VIII.1006.	188645	VIII. 678.
181782	VIII. 564.	181783	VIII. 553.	188700	VIII. 882.	188702	VIII. 481.
181879	VIII. 318.	181929	VIII. 169.	188703	VIII. 938.	188815	VIII. 922.
181987	VIII. 763.			188819	VIII. 616.	188820	VIII. 513.
182044	VIII.1308.	182045	VIII.1114.	189021	VIII.1363.	189036	VIII. 919.
182217	VIII. 88.	182218	VIII. 89.	189037	VIII.1280.	189076	VIII.1112.
182260	VIII. 484.	182261	VIII. 485.	189178	VIII.1357.	189179	VIII. 654.
182300	VIII.1334.	182441	VIII. 360.	189200	VIII. 474.	189211	VIII. 682.
182454	VIII. 841.	182559	VIII.1147.	189234	VIII.1362.	189252	VIII.1272.
182627	VIII. 941.	182691	VIII. 63.	189261	VIII.1319.	189262	VIII.1345.
182764	VIII.1061.	182776	VIII. 63.	189312 Dez. 07	VIII.1356.	189331	VIII. 913.
182783	VIII. 511.	182852	VIII. 659.	189333 Mai 08	VIII. 991.	189334	VIII.1227.
182853	VIII. 599.	182943	VIII.1326.	189335	VIII.1009.	189476	VIII.1328.
183022	VIII. 71.	183117	VIII. 523.	189478	VIII.1214.	189481	VIII.1038.
183185	VIII. 943.	183328 Juni07	VIII.1224.	189482	VIII.1024.	189483	VIII.1185.
183331	VIII. 666.	183332	VIII. 271.	189838	VIII. 990.	189840	VIII.1339.
183361	VIII.1041.	183395	VIII. 312.	189842	VIII. 978.	189843	VIII.1151.
183588 Juni 07	VIII. 57.	183589 Mrz.08	VIII.1165.	189867	VIII.1309.		
183626	VIII. 849.	183628	VIII.1096.	190292	VIII.1375.	190293	VIII.1376.
183629	VIII. 379.	183793	VIII. 192.	190688	VIII.1026.	190693	VIII.1377.
183843	VIII. 122.	183855	VIII.1282.	190788	VIII.1279.	190956	VIII.1201.
183856	VIII. 28.	183857	VIII.1067.	191088	VIII.1154.	191106	VIII.1136.
184200	VIII. 832.	184202	VIII.1355.	191385	VIII.1210.	191386	VIII.1217.
184229	VIII. 21.	184230	VIII.1304.	191495	VIII. 871.	191547	VIII. 935.
184269	VIII. 915.	184381	VIII. 884.	191548	VIII.1227.		
184382	VIII. 952.	184477 Mai08	VIII. 651.	192035	VIII.1059.	192036	VIII. 942.
184496	VIII. 482.	184635	VIII.1316.	192075	VIII.1371.	192431	VIII. 872.
184689	VIII. 614.	184693	VIII. 427.	192565	VIII.1281.	192583	VIII. 834.
184694	VIII. 427.	184850	VIII. 977.	192872	VIII.1366.		
184905	VIII. 367.	184956	VIII. 483.				
184968	VIII.1050.						

¹⁾ Übertragen auf Kalle & Co., Oktober 1907. ²⁾ Übertragen auf Schimmel & Co., August 1907.

193114	VIII. 957.	193136	VIII.1347.	194405	VIII.1019.	194533	VIII.1135.
193177	VIII.1327.	193189	VIII. 972.	194748	VIII.1000.	194767	VIII.1320.
193219	VIII. 973.	193290	VIII.1369.				
193301	VIII.1323.	193446 ¹⁾	VIII.1110.	195028	VIII.1361.	195228	VIII.1379.
193447	VIII.1119.	193449	VIII.1222.	195352	VIII.1364.	195655	VIII.1186.
193509	VIII.1351.	193542	VIII.1229.	195656	VIII.1187.	195657	VIII.1188.
193543	VIII.1279.	193632	VIII. 980.	195814	VIII.1189.		
193634	VIII.1183.	193661	Apr.08 VIII.1243.				
193740	VIII.1244.	193767	VIII.1383.	196017	VIII.1322.	196152	VIII.1343.
193799	VIII.1137.	193960 ²⁾	VIII.1341.	196324	VIII.1348.	196605	VIII.1382.
194038	VIII.1352.	194039	VIII.1354.				
194040	VIII.1370.	194237	VIII.1373.	197161	VIII.1336.	197163	VIII.1311.
194254	VIII.1375.	194365	VIII.1010.	197346	VIII.1310.		

Französische Patente.

280176 S. 501.	347377 S. 555.	347399 S. 1259.	347546 S. 203.
311838 S. 169.	347655 S. 569.	347656 S. 1196.	347734 S. 160.
312046 S. 18.	348071 S. 877.	348149 S. 168.	348178 S. 378.
317121 S. 405.	348360 S. 356.	348366 S. 356.	348426 S. 722.
319018 S. 352.	348587 S. 724.	348588 S. 707, 1112.	348900 S. 801.
321626 S. 688.	348926 S. 251, 253.	348927 S. 259.	348951 S. 147,
322605 S. 827—829.	348957 S. 1267.	348980 S. 413.	
323809 S. 604—606.	349235 S. 44.	349320 S. 1089.	349337 S. 228.
327763 S. 465.	349353 S. 1140, 1142, 1143.	349376 S. 362.	349379 S. 353.
328009 S. 1307.	349381 S. 711.	349382 S. 711.	349531 S. 370, 372, 374, 376.
329430 S. 54.	349606 S. 345.	349814 S. 1094.	349833 S. 1204.
330159 S. 360.	349856 S. 1118.	349873 S. 750.	349896 S. 1313.
331121 S. 597.	349968 S. 884.	349989 S. 644.	350002 S. 392.
332310 S. 38.	350003 S. 323.	350071 S. 676.	350079 S. 662.
336867 S. 239, 251.	350086 S. 777.	350161 S. 664.	350200 S. 88.
337011 S. 588.	350316 S. 1109.	350334 S. 128.	350352 S. 812.
337329 S. 800.	350361 S. 584.	350415 S. 134.	350428 S. 1094.
337449 S. 690.	350431 S. 732.	350600 S. 1072.	350607 S. 48.
337530 S. 43.	350623 S. 948.	350957 S. 253.	351018 S. 846.
338529 S. 311.	351125 S. 681.	351218 S. 1111.	351451 S. 760.
338780 S. 532.	351658 S. 504.		352000 S. 500.
338819 S. 657—659.	352311 S. 389.	352539 S. 560.	352888 S. 1333.
338834 S. 362.	353028 S. 17.	353270 S. 585.	353273 S. 694,
338844 S. 134, 593.	353276 S. 84.	353278 S. 1094, 1095.	353281 S. 269.
338895 S. 1258.	353350 S. 853.	353440 S. 447.	353447 S. 98.
338902 S. 397.	353549 S. 330.	353708 S. 1205.	353786 S. 649, 650.
338907 S. 358.	353816 S. 724, 557.	353858 S. 18.	353928 S. 187, 188.
338908 S. 156.	354007 S. 1202.	354050 S. 1292.	354076 S. 262,
338934 S. 117.	354291 S. 18.	354307 S. 805.	354355 S. 1067.
338980 S. 592.	354452 S. 1073, 1079.	354454 S. 571.	354619 S. 97.
339004 S. 140, 633.	354649 S. 706.	354676 S. 705.	354717 S. 291.
339090 S. 589.	354742 S. 70.	355046 S. 696.	355086 S. 1146.
339131 S. 1017, 1030, 1033.	355086 S. 1146.	355100 S. 358.	355117 S. 879, 880, 885.
339142 S. 586, 587.	355146 S. 719.	355193 S. 990.	355326 S. 299, 301.
339192 S. 317, 319.	355367 S. 1029.	355423 S. 18.	355776 S. 19.
339566 S. 107.	355929 S. 306.	355933 S. 1098.	356569 S. 410.
340517 S. 270.			357138 S. 369.
341126 S. 353, 354.			357239 S. 355, 357.
341764 S. 62.			357472 S. 862.
341798 S. 802.			
342026 S. 1381.			
342168 S. 59.			
342195 S. 255, 257.			
342518 S. 204.			
343078 S. 418, 1365.			
343377 S. 768.			
343608 S. 342 - 344, 355.			
343673 S. 1092.			
343834 S. 1092.			
343976 S. 1093.			
344395 S. 725.			
344686 S. 238.			
344810 S. 168.			
344837 S. 1277.			
344980 S. 1085.			
345083 S. 601.			
345084 S. 629.			
345085 S. 622.			
345099 S. 499.			
345128 S. 577.			
345441 S. 131.			
345497 S. 1092.			
345701 S. 151.			
345866 S. 496.			
346005 S. 601.			
346007 S. 709.			
346008 S. 709, 710, 713.			
346153 S. 416.			
346398 S. 351.			
347067 S. 867.			
347278 S. 748.			
347376 S. 554.			

¹⁾ Übertragen auf E. Merck, Dezember 1907. ²⁾ Übertragen auf Knoll & Co., Januar 1908.

357587 S. 771. 357600 S. 755. 357633 S. 1278.
357781 S. 18. 357885 S. 725. 357968 S. 1067, 1068.
357986 S. 820.

358007 S. 803. 358085 S. 1118. 358271 S. 332.
358785 S. 74. 358844 S. 631. 358864 S. 437. 358948
S. 960.

359002 S. 194. 359064 S. 172, 173. 359069 S. 1231.
359084 S. 80. 359214 S. 120, 121. 359222 S. 626.
359310 S. 670. 359380 S. 480, 481, 483. 359547
S. 1328. 359600 S. 624. 359674 S. 751. 359820
S. 1107. 359858 S. 624.

360292 S. 437. 360306 S. 45. 360334 S. 1106.
360477 S. 432, 433. 360513 S. 1258. 360620 S. 45.
360665 S. 730. 360780 S. 804. 360785 S. 32. 360824
S. 728. 360864 S. 976. 360904 S. 1131. 360909
S. 1132.

361313 S. 707. 361322 S. 633. 361357 S. 349.
361393 S. 182. 361405 S. 593. 361434 S. 704.
361481 S. 824. 361502 S. 807. 361506 S. 703.
361532 S. 706. 361543 S. 178. 361589 S. 444. 361590
S. 699. 361608 S. 785. 361635 S. 885. 361647
S. 700, 701. 361649 S. 614, 617. 361686 S. 535.
361698 S. 1260. 361732 S. 129. 361734 S. 997,
999, 1004. 361736 S. 200. 361742 S. 831.

362131 S. 53. 362140 S. 293. 362370 S. 963, 966.
362417 S. 61. 362465 S. 976. 362574 S. 94. 362876
362956 S. 1336. S. 487. 362985 S. 95.

363028 S. 826. 363764 S. 924.

364004 S. 570. 364005 S. 366. 364219 S. 346.
364406 S. 692. 364585 S. 166. 364807 S. 729.
364896 S. 1221.

365025 S. 842. 365040 S. 562. 365109 S. 426.
365297 S. 102. 365305 S. 348. 365415 S. 603.
365582 S. 693. 365683 S. 934. 365814 S. 1317, 1320.
365919 S. 655. 365920 S. 367. 365974 S. 1335.

366005 S. 306. 366100 S. 1200. 366110 S. 730.
366427 S. 853. 366605 S. 907. 366611 S. 482.
366612 S. 477. 366646 S. 393. 366867 S. 46. 366875
S. 485.

367057 S. 935. 367088 S. 59. 367316 S. 64.
367504 S. 623. 367526 S. 366. 367772 S. 483.
367872 S. 1097.

368133 S. 956. 368170 S. 1310. 368259 S. 705.
368335 S. 468. 368775 S. 483.

369257 S. 1313, 1325. 369449 S. 1311. 369599
S. 1282. 369794 S. 1326.

370947 S. 1106. 370957 S. 731.

371982 S. 962. 371987 S. 558.

372137 S. 812. 372277 S. 788. 372603 S. 1305.
372686 S. 706. 372884 S. 736.

373115 S. 730.

374378 S. 1152. 374405 S. 1304.

375007 S. 1323. 375590 S. 1325. 375737 S. 1197.

377130 S. 980. 377311 S. 1310. 377382 S. 1137.

378486 S. 981.

379430 S. 1325. 379687 S. 1323.

Englische Patente.

1901.

26061 S. 405.

1902.

11522 S. 424. 18569 S. 604—606. 20375 S. 688.

1903.

5867 S. 43. 8406 S. 597. 9598 S. 532. 12282
S. 916. 14189 S. 1307. 26397 S. 748. 27372 S. 657.
28506 S. 273.

1904.

1581 S. 635. 2468 S. 378. 2749 S. 109. 3096
S. 586, 587. 4377 S. 270. 4989 S. 311. 5303 S. 416.
6225 S. 413. 6226 S. 353. 6741 S. 107. 6839 S. 711.
6840 S. 711. 7363 S. 800. 7398 S. 238. 7534 S. 62.
7692 S. 342. 7725 S. 802. 7875 S. 59. 8282 S. 255.
9404 S. 18. 9675 S. 204. 10235 S. 646. 10678
S. 91. 10925 S. 418. 11863 S. 768. 13941 S. 577.
13956 S. 392. 14634 S. 725. 14792 S. 573. 14970
S. 323. 15223 S. 413. 15418 S. 648, 676. 15624
S. 168. 15939 S. 499. 16119 S. 601. 16120 S. 629.
16269 S. 777. 16538 S. 370, 374. 16566 S. 662.
17276 S. 664. 17589 S. 257. 19165 S. 709. 19352
S. 1111. 19474 S. 417. 19568 S. 19, 1350. 20527
S. 351. 21638 S. 659. 22412 S. 172. 22735 S. 710.
23072 S. 555. 23198 S. 203. 24045 S. 569. 24669
S. 168. 24869 S. 270. 25505 S. 92. 25606 S. 814.
25901 S. 584. 25998 S. 527. 26351 S. 812. 26477

S. 801. 26609 S. 713. 26908 S. 707. 27091 S. 804.
27093 S. 706. 27094 S. 706. 27292 S. 807. 27373
S. 251, 253. 27374 S. 259. 27496 S. 703. 27499
S. 496. 27843 S. 696. 28596 S. 585. 28734 S. 345.

1905.

82 S. 681. 644 S. 750. 847 S. 554. 1062 S. 251.
1368 S. 670. 1499 S. 253. 1657 S. 698. 1675 S. 698.
1817 S. 306. 2228 S. 624. 2618 S. 1178. 3083
S. 760. 3160 S. 269. 3182 S. 432. 3497 S. 504.
4646 S. 728. 4647 S. 349. 5495 S. 816. 5564 S. 389.
5861 S. 660. 6948 S. 955. 7002 S. 636. 7074 S. 110.
7390 S. 350. 7592 S. 48. 7835 S. 501. 7838 S. 500.
7839 S. 571. 7910 S. 133, 593. 8747 S. 230. 8908
S. 699. 9138 S. 262. 9139 S. 557. 9325 S. 97.
9547 S. 379. 9838 S. 824. 10093 S. 950. 10101
S. 805. 10677 S. 358. 10927 S. 17. 11058 S. 70.
11196 S. 291. 11205 S. 719. 11219 S. 1067. 11759
S. 178. 12292 S. 990. 12444 S. 356. 12757 S. 343.
12843 S. 1029. 12854 S. 444. 12955 S. 447. 13950
S. 823. 14316 S. 147. 14578 S. 1355. 15170 S. 700.
15456 S. 1022. 15763 S. 755. 16012 S. 410. 16227
S. 535. 16632 S. 308. 16723 S. 937. 17162 S. 999.
17242 S. 352. 17374 S. 963. 17382 S. 200. 17511
S. 941. 17540 S. 771. 18196 S. 355. 18582 S. 1093.
18602 S. 19. 18674 S. 150. 18992 S. 1278. 19100
S. 725. 19132 S. 369. 19186 S. 820. 19353 S. 423.

20359 S. 332. 20780 S. 1181. 21175 S. 181. 21746 S. 437. 21757 S. 1328. 21941 S. 32. 22021 S. 194. 22034 S. 649. 22225 S. 74. 22316 S. 483. 22519 S. 376. 22679 S. 120. 22738 S. 626. 23178 S. 1102. 23733 S. 750. 23740 S. 750. 25498 S. 193. 25571 S. 934. 26275 S. 1106. 26380 S. 614. 26457 S. 722. 26821 1134. S. 27000 S. 497. 27252 S. 731. 27498 S. 134.

1906.

80 S. 951. 81 S. 48. 82 S. 735. 352 S. 293. 772 S. 61. 1596 S. 426. 2520 S. 1336. 2622 S. 538. 2682 S. 920. 2797 S. 788. 4097 S. 812. 4682 S. 487. 5032 S. 1311. 5245 S. 699. 5749 S. 570. 5890 S. 366. 6189 S. 686. 6198 S. 765. 6574 S. 692. 7277 S. 166.

7287 S. 563. 7288 S. 85. 8077 S. 102. 8527 S. 1180. 9102 S. 348. 9264 S. 603. 9655 S. 693. 9706 S. 390. 9774 S. 388. 9989 S. 729. 10228 S. 100. 10323 S. 655. 10405 S. 487. 10505 S. 357. 10866 S. 366. 10999 S. 1317. 11173 S. 482. 11174 S. 477. 11725 S. 1200. 11760 S. 488. 13057 S. 366. 13401 S. 935. 14057 S. 483. 14438 S. 64. 14507 S. 483. 15519 S. 1098. 16100 S. 481. 16258 S. 956. 17162 S. 485. 17167 S. 938. 20586 S. 941. 21814 S. 1282. 22736 S. 480. 25494 S. 1106. 25847 S. 681.

1907.

1954 S. 446.

Amerikanische Patente.

710766 S. 763. 714000 S. 405. 726668 S. 424. 727962 S. 604. 727963 S. 606. 727964 S. 606. 727967 S. 606. 734325 S. 321. 734866 S. 314. 742532 S. 1169. 742845 S. 124. 744732 S. 1092. 747629 S. 1307. 752562 S. 707. 763233 S. 311. 763756 S. 125. 763761 S. 690. 765079 S. 711. 765080 S. 711. 765201 S. 239. 765576 S. 397. 765597 S. 156. 765637 S. 239. 767070 S. 577. 768744 S. 1126. 770177 S. 658. 772775 S. 413. 772857 S. 255. 775367 S. 342. 775368 S. 342. 775369 S. 343. 776884 S. 416, 417. 776885 S. 768. 777406 S. 18. 777962 S. 962. 778036 S. 321. 778243 S. 1295. 778476 S. 677. 778477 S. 164. 778616 S. 633. 778656 S. 400. 778670 S. 239. 778713 S. 777. 778772 S. 392. 779825 S. 311. 780241 S. 1112. 780404 S. 154. 780619 S. 1158. 780741 S. 538. 780976 S. 84. 782905 S. 802. 783524 S. 84. 785003 S. 204. 785121 S. 351. 785122 S. 351. 785123 S. 351. 785675 S. 814. 785961 S. 18. 786085 S. 370. 786767 S. 710. 787046 S. 585. 787360 S. 1087, 1089. 787767 S. 709. 787768 S. 709. 787824 S. 378. 787859 S. 374. 789096 S. 707. 789269 S. 72. 789863 S. 1094. 789902 S. 1094. 790079 S. 338. 790116 S. 1107. 790167 S. 760. 790362 S. 1094. 790363 S. 648, 676. 790364 S. 670. 791524 S. 555. 791525 S. 554. 791526 S. 555. 791869 S. 354. 792033 S. 569. 792034 S. 569. 792421 S. 713. 792600 S. 698. 792886 S. 1089. 793743 S. 646. 794049 S. 353. 794568 S. 696. 794982 S. 951. 795058 S. 636. 795495 S. 1108. 795751 S. 306. 795869 S. 187. 796443 S. 797. 796514 S. 816. 796713 S. 57. 797441 S. 681. 797731 S. 569. 797732 S. 569. 798013 S. 1233. 798098 S. 560. 798104 S. 377. 798807 S. 500. 798808 S. 571. 799706 S. 950. 799764 S. 1134. 799955 S. 1146. 800442 S. 295. 800913 S. 107. 800914 S. 107. 801418 S. 342. 801484 S. 955. 801598 S. 823. 802792 S. 1333. 802793 S. 1335. 802835 S. 1171. 802980 S. 74. 804516 S. 19. 804682 S. 1276. 806053 S. 379. 806077 S. 719. 806415 S. 681. 806660 S. 62. 806932 S. 70. 807117 S. 183. 807119 S. 699. 807138 S. 505. 807181 S. 504. 807289 S. 584. 807422 S. 649. 807782 S. 429. 808100 S. 18. 808407 S. 1116. 808747 S. 1029. 808748 S. 1029. 808762 S. 355. 808819 S. 664. 809362 S. 1093. 809892 S. 372. 811193 S. 1231. 811826 S. 1143. 811827 S. 1143. 811828 S. 1143. 811829 S. 1143. 811884 S. 948. 812124 S. 52. 812554 S. 997. 812598 S. 432. 812599 S. 228. 812684 S. 328. 813643 S. 804. 814031 S. 43, 52. 814032 S. 43, 52. 814137 S. 365. 814496 S. 1074. 815193 S. 147. 817188 S. 19. 818341 S. 389. 818980 S. 875. 818981 S. 573. 819348 S. 483. 819992 S. 376. 820052 S. 701. 820159 S. 59. 820373 S. 59. 820374 S. 59. 820379 S. 377. 820501 S. 755. 820830 S. 990. 820869 S. 444. 821291 S. 1233. 821378 S. 771. 821452 S. 203. 822165 S. 1098. 822339 S. 934. 822370 S. 1029. 822672 S. 1106. 823294 S. 437. 823793 S. 631. 824901 S. 934. 826165 S. 1327. 826166 S. 1328. 826279 S. 614. 826280 S. 614. 826281 S. 614. 826282 S. 614. 826509 S. 235. 826510 S. 235. 826450 S. 332. 827468 S. 614. 828070 S. 1004. 828071 S. 1004. 828741 S. 308. 828840 S. 1038. 28908 S. 1196. 8829262 S. 1033. 829300 S. 1282. 829374 S. 1017. 829740 S. 788. 830043 S. 960. 830213 S. 1258. 830312 S. 727. 831002 S. 369. 835307 S. 18. 839489 S. 681. 841003 S. 487. 872124 S. 43.

Verzeichnis der deutschen Patentanmeldungen.

- | | |
|---|--|
| <p>A. 8477 S. 763. 9323 S. 688. 9857 S. 595. 9909 S. 597. 9977 S. 773. 10035 S. 598. 10154 S. 830. 10389 S. 499. 10438 S. 167. 10556 S. 104. 10636 S. 494. 10672 S. 517. 10689 S. 109. 10721 S. 989. 10731 S. 706. 10734 S. 539. 10747 S. 705. 10769 S. 801. 10771 S. 56. 10775 S. 800. 10782 S. 640. 10819 S. 975. 10820 S. 974. 10832 S. 647. 10877 S. 1118. 10878 S. 850. 10917 S. 623. 10954 S. 706. 10957 S. 666. 10989 S. 806. 10990 S. 1129. 11015 S. 129. 11028 S. 852. 11099 S. 666. 11100 S. 673. 11133 S. 663. 11147 S. 659. 11160 S. 803. 11161 S. 706. 11175 S. 702. 11192 S. 97. 11207 S. 133. 11218 S. 646. 11268 S. 107. 11296 S. 195. 11297 S. 528. 11325 S. 168. 11389 S. 567. 11400 S. 496. 11409 S. 700. 11460 S. 133. 11461 S. 593. 11462 S. 1118. 11471 S. 704. 11472 S. 95. 11509 S. 177. 11572 S. 161. 11586 S. 703. 11587 S. 805. 11604 S. 700. 11641 S. 198. 11657 S. 668. 11728 S. 594. 11733 S. 92. 11792 S. 192. 11797 S. 193. 11829 S. 664. 11835 S. 1130. 11837 S. 819. 11838 S. 1131. 11860 S. 802. 11869 S. 805. 12038 S. 806. 12077 S. 1119. 12107 S. 497. 12142 S. 853. 12258 S. 561. 12321 S. 825. 12425 S. 922. 12522 S. 120. 12540 S. 498. 12617 S. 179. 12678 S. 853. 12699 S. 704. 12702 S. 174. 12718 S. 228. 12765 S. 641. 12814 S. 1304. 12842 S. 671. 13047 S. 990.</p> | <p>37678 S. 353. 37679 S. 709. 37746 S. 716. 37747 S. 626. 37917 S. 1236. 37930 S. 374. 37943 S. 306. 38002 S. 417. 38106 S. 710. 38311 S. 1336. 38344 S. 712. 38345 S. 707. 38346 S. 871. 38355 S. 917. 38375 S. 50. 38517 S. 353. 38521 S. 840. 38623 S. 559. 38647 S. 718. 38686 S. 360. 38775 S. 376. 38881 S. 365. 38959 S. 530. 38989 S. 38. 38990 S. 84. 38999 S. 48. 39028 S. 752. 39213 S. 389. 39534 S. 378. 39566 S. 357. 39647 S. 368. 39674 S. 355. 39675 S. 356. 39695 S. 359. 39772 S. 307. 39796 S. 759. 39803 S. 951. 39827 S. 878. 39828 S. 352. 39941 S. 938. 39966 S. 355. 40004 S. 425. 40023 S. 879. 40064 S. 444. 40082 S. 140. 40100 S. 755. 40114 S. 755. 40342 S. 1252. 40378 S. 1334. 40460 S. 869. 40529 S. 1309. 40546 S. 101. 40547 S. 102. 40600 S. 118. 40650 S. 98. 40699 S. 738. 40848 S. 165. 40904 S. 562. 40953 S. 436. 41090 S. 356. 41095 S. 375. 41299 S. 361. 41310 S. 1213. 41411 S. 54. 41473 S. 872. 41564 S. 444. 41610 S. 734. 41708 S. 423. 41790 S. 442. 41984 S. 79. 42365 S. 884. 42506 S. 1214. 42623 S. 564. 42824 S. 654. 42851 S. 357. 42946 S. 1336. 43016 S. 1312. 43037 S. 1323. 45503 S. 1119.</p> |
| <p>B. 20929 S. 359. 21081 S. 390. 25255 S. 155. 26363 S. 150. 28391 S. 629. 30564 S. 632. 31030 S. 423. 31142 S. 415. 31486 S. 162. 32334 S. 433. 32380 S. 432. 32675 S. 413. 33697 S. 396. 34042 S. 277. 34058 S. 400. 34461 S. 838. 34567 S. 70. 34573 S. 154. 34628 S. 130. 34759 S. 1260. 34845 S. 655. 34910 S. 152. 34979 S. 393. 35185 S. 715. 35191 S. 351. 35263 S. 33. 35340 S. 718. 35440 S. 397. 35521 S. 398. 35524 S. 442. 35702 S. 202. 35826 S. 656. 35840 S. 203. 36083 S. 361. 36103 S. 657. 36110 S. 377. 36112 S. 353. 36145 S. 445. 36207 S. 411. 36260 S. 416. 36330 S. 622. 36394 S. 311. 36422 S. 657. 36442 S. 352. 36457 S. 760. 36458 S. 759. 36481 S. 237. 36491 S. 435. 36530 S. 711. 36597 S. 858. 36626 S. 815. 36632 S. 711. 36641 S. 402. 36645 S. 682. 36694 S. 682. 36755 S. 369. 36767 S. 659. 36787 S. 1255. 36804 S. 863. 36914 S. 410. 36998 S. 47. 36999 S. 48. 37053 S. 1254. 37059 S. 391. 37115 S. 864. 37228 S. 1332. 37281 S. 1333. 37322 S. 1313. 37493 S. 869. 37498 S. 51. 37527 S. 870. 37528 S. 707. 37541 S. 372. 37542 S. 436. 37584 S. 416. 37633 S. 707. 37641 S. 1147. 37666 S. 1334.</p> | <p>C. 4294 S. 567. 10241 S. 420. 10618 S. 1305. 10755 S. 832. 10881 S. 834. 10890 S. 827. 11057 S. 834. 11256 S. 1308. 11406 S. 136. 11438 S. 683. 11586 S. 587. 11587 S. 827. 11588 S. 828. 11770 S. 137. 11973 S. 591. 11990 S. 588. 12124 S. 859. 12127 S. 1112. 12139 S. 1111. 12156 S. 135. 12182 S. 134. 12183 S. 585. 12205 S. 915. 12225 S. 1079. 12274 S. 921. 12388 S. 1071. 12411 S. 930. 12413 S. 40. 12427 S. 586. 12428 S. 877. 12534 S. 183. 12585 S. 1084. 12599 S. 815. 12601 S. 831. 12604 S. 939. 12606 S. 1315. 12659 S. 816. 12692 S. 1330. 12695 S. 955. 12717 S. 1286. 12749 S. 1310. 12750 S. 1331. 12771 S. 767. 12800 S. 886. 12830 S. 829. 12891 S. 1115. 12892 S. 1117. 12991 S. 1182. 13010 S. 45. 13025 S. 21. 13146 S. 125. 13147 S. 526. 13149 S. 1112. 13200 S. 1113. 13201 S. 1314. 13208 S. 1331. 13311 S. 45. 13315 S. 82. 13322 S. 80. 13323 S. 751. 13358 S. 851. 13411 S. 80. 1355. 13419 S. 971. 13420*) S. 971. 13453 S. 174. 13460 S. 1023. 13506 S. 77. 13534 S. 181. 13536 S. 174. 13572 S. 46. 13578 S. 58. 13656 S. 19. 13710 S. 1024. 13723 S. 698. 13749 S. 1208. 13783 S. 1209. 13799 S. 831. 13820 S. 936. 13839 S. 1148. 13844 S. 976. 13918 S. 1316. 13949 S. 379. 14024 S. 182. 14034 S. 624. 14045 S. 699. 14052 S. 21. 14169 S. 46. 14236 S. 916.</p> |

*) Zurückgezogen April 1908.

- 14260 S. 1319. 14261 S. 1318. 14326 S. 812.
 14349 S. 35. 14352 S. 681. 14360 S. 941.
 14372 S. 1322. 14373 S. 1116. 14375 S. 1323.
 14379 S. 1288. 14414 S. 1287. 14459 S. 1111.
 14481 S. 1114. 14608 S. 1318. 14664 S. 1287.
 14689 S. 1186. 14690 S. 1188. 14747 S. 447.
 14758 S. 682. 14784 S. 1187. 14827 S. 917.
 14830 S. 1188. 14831 S. 475. 15049 S. 1320.
 15061 S. 1287. 15314 S. 1310. 18094 S. 590.
- D. 12816 S. 1356. 13441 S. 112. 13784 S. 1418.
 14118 S. 983. 14175 S. 75, 1352. 14441 S. 76.
 15010 S. 408. 15214 S. 1259. 15216 S. 64.
 15755 S. 1257. 16002 S. 575. 16615 S. 28.
 16643 S. 27.
- E. 9220 S. 838. 9526 S. 1033. 9584 S. 909.
 9676 S. 529. 9861 S. 360. 9925 S. 1029.
 9926 S. 1012. 10148 S. 1109. 10419 S. 1106.
 10430 S. 993. 10466 S. 1108. 10527 S. 1241.
 10536 S. 997. 10556 S. 1000. 10691 S. 1041.
 10755 S. 24. 10800 S. 60. 10851 S. 1107.
 10860 S. 964. 10861 S. 962. 11023 S. 1224.
 11031 S. 1017. 11040 S. 1038. 11057 S. 966.
 11140 S. 868. 11298 S. 126. 11393 S. 1010.
 11549 S. 869. 11819 S. 1110.
- F. 1588 S. 761. 10774 S. 610. 11112 S. 999.
 13489 S. 638. 13912 S. 280. 13920 S. 323.
 13940 S. 293. 14007 S. 325. 15036 S. 288.
 15346 S. 404. 16298 S. 423. 16375 S. 428.
 16575 S. 603. 16592 S. 606. 16593 S. 607.
 16674 S. 122. 16986 S. 607. 16721 S. 606.
 17101 S. 283. 17124 S. 230. 17131 S. 231.
 17148 S. 284. 17153 S. 235. 17176 S. 931.
 17182 S. 429. 17251 S. 604. 17265 S. 609.
 17313 S. 811. 17323 S. 41. 17338 S. 316.
 17379 S. 531. 17418 S. 318. 17432 S. 312.
 17473 S. 238. 17509 S. 357. 17529 S. 115.
 17546 S. 263. 17575 S. 241. 17619 S. 533.
 17620 S. 361. 17632 S. 720. 17636 S. 725.
 17645 S. 722. 17660 S. 150. 17682 S. 1296.
 17753 S. 539. 17754 S. 537. 17776 S. 362.
 17781 S. 807. 17810 S. 402. 17835 S. 362.
 17861 S. 138. 17881 S. 321. 17907 S. 289.
 17911 S. 405. 17916 S. 139. 17920 S. 232.
 17945 S. 269. 17973 S. 1292. 17979 S. 240.
 17980 S. 253. 17998 S. 113. 18029 S. 1092.
 18041 S. 341. 18063 S. 808. 18099 S. 1090.
 18116 S. 565. 18118 S. 321. 18120 S. 1091.
 18127 S. 321. 18136 S. 1276. 18139 S. 363.
 18165 S. 720. 18172 S. 87. 18190 S. 236.
 18194 S. 855. 18195 S. 342. 18233 S. 254.
 18258 S. 950. 18282 S. 156. 18292 S. 809.
 18293 S. 810. 18298 S. 540. 18325 S. 857.
 18328 S. 493. 18343 S. 732. 18374 S. 279.
 18376 S. 256. 18438 S. 725. 18447 S. 263.
 18448 S. 43. 18454 S. 350. 18493 S. 773.
 18507 S. 265. 18508 S. 876. 18522 S. 350.
 18535 S. 572. 18551 S. 319. 18580 S. 610.
 18581 S. 693, 696. 18599 S. 257. 18601 S. 253.
 18613 S. 431. 18627 S. 121. 18638 S. 314.
 18641 S. 1276. 18645 S. 248. 18667 S. 124.
 18671 S. 252. 18672 S. 1086. 18673 S. 1088.
 18674 S. 258. 18675 S. 250. 18686 S. 337.
 18687 S. 268. 18688 S. 430. 18695 S. 721.
 18703 S. 270. 18711 S. 727. 18712 S. 1093.
 18718 S. 730. 18748 S. 831. 18761 S. 328.
 18762 S. 983. 18779 S. 573. 18799 S. 733.
 18823 S. 343. 18839 S. 568. 18844 S. 554.
 18848 S. 286. 18856 S. 921. 18857 S. 186.
 18863 S. 987. 18881 S. 297. 18913 S. 732.
 18920 S. 344. 18927 S. 695. 18939 S. 276.
 18955 S. 775. 18978 S. 723. 19025 S. 987.
 19028 S. 986. 19029 S. 984. 19030 S. 895.
 19032 S. 782. 19035 S. 348. 19043 S. 188.
 19071 S. 792. 19072 S. 1095. 19093 S. 988.
 19102 S. 555. 19116 S. 324. 19166 S. 736.
 19168 S. 22. 19181 S. 192. 19183 S. 299.
 19184 S. 1215. 19188 S. 731. 19191 S. 736.
 19198 S. 301. 19202 S. 129. 19203 S. 726.
 19212 S. 163. 19213 S. 251. 19216 S. 725.
 19243 S. 429. 19245 S. 304. 19327 S. 329.
 19328 S. 327. 19329 S. 262. 19383 S. 512.
 19384 S. 431. 19387 S. 158. 19418 S. 731.
 19434 S. 208. 19435 S. 207. 19442 S. 555.
 19443 S. 556. 19446 S. 636. 19481 S. 259.
 19482 S. 266. 19490 S. 518. 19493 S. 1172.
 19495 S. 731. 19523 S. 557. 19536 S. 349.
 19548 S. 255. 19569 S. 1148. 19586 S. 1104.
 19591 S. 29. 19658 S. 44. 19674 S. 1095.
 19683 S. 1105. 19686 S. 291. 19698 S. 724.
 19707 S. 97. 19724 S. 501. 19727 S. 504.
 19744 S. 1044. 19745 S. 1027. 19746 S. 1296.
 19754 S. 308, 1362. 19755 S. 437. 19756 S. 338.
 19782 S. 518. 19806 S. 510. 19808 S. 635.
 19822 S. 333. 19823 S. 335. 19831 S. 337.
 19832 S. 1150. 19833 S. 336. 19834 S. 334.
 19861 S. 20. 19878 S. 332. 19881 S. 406.
 19882 S. 407. 19941 S. 1002. 19942 S. 1002.
 19945 S. 824. 19946 S. 611. 19958 S. 783.
 19959 S. 788. 19969 S. 777. 20020 S. 826.
 20030 S. 500. 20044 S. 729. 20045 S. 778.
 20079 S. 1002. 20092 S. 1065. 20093 S. 52.
 20115 S. 169. 20116 S. 569. 20156 S. 1296.
 20169 S. 933. 20170 S. 480. 20192 S. 1093.
 20220 S. 729. 20229 S. 841. 20230 S. 779.
 20242 S. 785. 20243 S. 785. 20248 S. 1298.
 20256 S. 349. 20262 S. 831. 20265 S. 725.
 20269 S. 158. 20275 S. 1198. 20279 S. 514.
 20290 S. 787. 20309 S. 345, 612. 20343 S. 448.
 20344 S. 201. 20388 S. 610. 20407 S. 729.
 20413 S. 907, 1174. 20448 S. 534. 20470 S. 771.
 20472 S. 558. 20482 S. 908. 20492 S. 733.
 20544 S. 340. 20554 S. 1004. 20556 S. 390.
 20574 S. 199. 20594 S. 365. 20612 S. 619.
 20680 S. 926. 20697 S. 1275. 20704 S. 614.
 20715 S. 692. 20744 S. 1171. 20785 S. 1171.
 20785 S. 849. 20798 S. 346. 20799 S. 690.
 20815 S. 52. 20837 S. 968. 20892 S. 505.
 20908 S. 1005. 20912 S. 511. 20915 S. 1184.
 20925 S. 438. 20944 S. 963. 20951 S. 134.

- 20957 S. 1106. 20966 S. 509. 20968 S. 968.
 20969 S. 880. 20986 S. 1087. 20987 S. 558.
 20999 S. 1096. 21000 S. 439. 21012 S. 615.
 21035 S. 350. 21052 S. 623. 21056 S. 602.
 21123 S. 321. 21132 S. 793. 21151 S. 268, 1361.
 21152 S. 620. 21155 S. 786. 21174 S. 935.
 21209 S. 616. 21222 S. 535. 21280 S. 1025.
 21281 S. 1026. 21309 S. 27. 21321 S. 320.
 21397 S. 617. 21419 S. 621. 21429 S. 970.
 21531 S. 955. 21532 S. 958. 21578 S. 928.
 21581 S. 619. 21597 S. 1151. 21741 S. 513.
 21757 S. 1007. 21785 S. 271. 21808 S. 908.
 21824 S. 1006. 21835 S. 977. 21847 S. 1172.
 21882 S. 1325. 21900 S. 1185. 21931 S. 1200.
 22103 S. 1136. 22167 S. 882. 22272 S. 488.
 22423 S. 957. 22607 S. 1243. 22679 S. 1183.
 22796 S. 205. 22828 S. 978. 23201 S. 1137.
 23511 S. 1189.
- G. 16967 S. 174. 18494 S. 499. 18523 S. 205.
 18706 S. 1127. 18738 S. 825. 19075 S. 820.
 19139 S. 798. 19255 S. 688. 19358 S. 440.
 19628 S. 1265. 20104 S. 1126. 20187 S. 1180.
 20408 S. 1198. 20449 S. 82. 20527 S. 581.
 20528 S. 952. 20627 S. 1119. 20744 S. 678.
 20772 S. 629. 20978 S. 161. 21484 S. 681.
 22075 S. 486 (487). 22079 S. 1336. 22459 S. 1336.
 22587 S. 920. 22907 S. 487. 23028 S. 487.
 23281 S. 28. 23348 S. 488. 23383 S. 1201.
 24619 S. 921.
- H. 24522 S. 1168. 28888 S. 1164. 29511 S. 1300.
 29588 S. 1165. 29608 S. 1159. 29748 S. 1301.
 30043 S. 61. 30099 S. 1302. 31859 S. 1166.
 31872 S. 1163. 31903 S. 1263. 31950 S. 1160.
 31951 S. 1162. 32702 S. 1161. 32762 S. 842.
 33017 S. 1338. 33303 S. 843. 34167 S. 1326.
 34187 S. 945. 34450 S. 844. 34588 S. 949.
 34971 S. 1327. 35041 S. 63. 35438 S. 1133.
 35504 S. 1273. 35512 S. 1147. 35579 S. 1123.
 35814 S. 1196. 36444 S. 1148. 36794 S. 939.
 37259 S. 1328. 37346 S. 63. 40228 S. 1135.
- J. 8076 S. 749. 8355 S. 392.
- K. 19953 S. 168. 20452 S. 1211. 22137 S. 819.
 22334 S. 360. 22833 S. 824. 23600 S. 1212.
 24099 S. 911. 24220 S. 912. 24399 S. 748.
 24886 S. 68. 24903 S. 601. 24904 S. 600.
 25103 S. 72. 25254 S. 629. 25276 S. 35.
 25441 S. 59. 25501 S. 403. 25844 S. 601.
 25925 S. 7. 26143 S. 924. 26269 S. 1285.
 26356 S. 621. 26357 S. 766. 26376 S. 686.
 26382 S. 1268. 26428 S. 865. 26917 S. 59.
 27148 S. 766. 27152 S. 797. 27153 S. 522.
 27184 S. 797. 27185 S. 521. 27201 S. 521.
 27202 S. 797. 27209 S. 775. 27217 S. 1285.
 27218 S. 1283. 27262 S. 1120. 27350 S. 1267.
 27448 S. 945. 27508 S. 1270. 27509 S. 1285.
 27534 S. 519. 27701 S. 59. 27803 S. 23.
 27845 S. 1239. 27856 S. 628. 27886 S. 164.
- 27889 S. 1122. 27943 S. 734. 27944 S. 165.
 27953 S. 676. 27989 S. 733. 28082 S. 677.
 28207 S. 648. 28262 S. 1122. 28263 S. 1121.
 28264 S. 1120. 28436 S. 678. 28568 S. 1284.
 28756 S. 648. 28842 S. 651. 28877 S. 678.
 28905 S. 94. 28927 S. 939. 28981 S. 57.
 29263 S. 653. 29300 S. 678. 29478 S. 599.
 29523 S. 523. 29848 S. 478. 29849 S. 80, 1354.
 29856 S. 475. 29895 S. 166. 29947 S. 478.
 29948 S. 479. 30033 S. 1272. 30036 S. 481.
 30152 S. 948. 30153 S. 476. 30227 S. 652.
 30328 S. 1285. 30340 S. 85. 30451 S. 476.
 30582 S. 81. 30589 S. 483. 30607 S. 477.
 30678 S. 484. 30823 S. 265. 30825 S. 941.
 30974 S. 483. 31030 S. 476. 31031 S. 483.
 31163 S. 480. 31481 S. 1217. 31534 S. 650.
 31563 S. 482. 31627 S. 427. 31688 S. 485.
 32070 S. 474. 32984 S. 1217. 33570 S. 973.
- L. 17075 S. 1357. 17849 S. 417. 18140 S. 387.
 18231 S. 420. 18281 S. 418. 18497 S. 32.
 18554 S. 960. 18860 S. 70. 19420 S. 1195.
 19431 S. 943. 19493 S. 420, 1364. 19628 S. 1128.
 20651 S. 845. 21847 S. 947. 22154 S. 914.
 22155 S. 913. 22288 S. 952.
- M. 22303 S. 1048. 22637 S. 1049. 23333 S. 356.
 24275 S. 1061. 24382 S. 1061. 24418 S. 1076.
 24431 S. 1139. 24434 S. 1141. 24661 S. 1077.
 24836 S. 1143. 24837 S. 1142. 24917 S. 1073.
 24918 S. 1082. 25050 S. 1137. 25186 S. 1053.
 25239 S. 1057. 25669 S. 1066. 25804 S. 144.
 25828 S. 1072. 25833 S. 1145. 25834 S. 1291.
 25849 S. 1240. 26190 S. 64. 26286 S. 1067.
 26428 S. 148. 26469 S. 1075. 26510 S. 1061.
 26917 S. 1068. 26918 S. 1169. 26980 S. 817.
 26986 S. 1177. 27040 S. 1078. 27077 S. 1139.
 27317 S. 1271. 27323 S. 46. 27481 S. 1061.
 27525 S. 1062. 27526 S. 1089. 27527 S. 1063.
 27789 S. 1080. 28093 S. 1070. 28239 S. 95.
 29102 S. 1009. 29270 S. 1068. 29272 S. 1176.
 30600 S. 1050. 30603 S. 1079.
- N. 7764 S. 984. 7993 S. 71.
- O. 4184 S. 683. 4304 S. 90. 4382 S. 571. 4453
 S. 577. 4454 S. 577. 4469 S. 813. 4481 S. 814.
 4501 S. 92. 4543 S. 585. 4665 S. 822. 4702
 S. 499. 4747 S. 570. 4818 S. 733. 4945 S. 764.
 5010 S. 684. 5013 S. 768. 5017 S. 618. 5021
 S. 619.
- P. 15110 S. 1152. 15132 S. 1283. 15366 S. 817.
 16129 S. 1155. 16458 S. 1234. 16650 S. 676.
 16940 S. 651. 19428 S. 1279.
- R. 17556 S. 363. 19039 S. 132. 19780 S. 1153.
 20220 S. 1132. 20591 S. 1231. 20631 S. 1226.
 20873 S. 425. 20886 S. 57. 21348 S. 466.
 21394 S. 769. 21785 S. 1238. 21957 S. 1338.
 22301 S. 89. 22311 S. 874. 22330 S. 1158.

- 21965 S. 88. 22560 S. 919. 22878 S. 1019.
 23277 S. 1341. 23459 S. 1280. 23531 S. 1339.
 23690 S. 1154. 23757 S. 1222. 23866 S. 991.
 24264 S. 942. 23980 S. 1343.
- S. 9474 S. 974. 14517 S. 914. 17568 S. 579.
 18804 S. 340. 18815 S. 748. 19075 S. 128.
 19202 S. 177. 18949 S. 18. 20378 S. 172.
 20561 S. 976. 20954 S. 1282. 21166 S. 69.
 21522 S. 173. 22154 S. 953. 22164 S. 1221.
 22582 S. 886. 22741 S. 1326. 23274 S. 1281.
 23770 S. 1347.
- Sch. 19876 S. 53. 22759 S. 1277. 23096 S. 859.
 23910 S. 80. 24262 S. 90. 24456 S. 229.
 24471 S. 830. 26878 S. 1325. 27176 S. 980.
- St. 8838 S. 1232. 8894 S. 71, 1351.
- T. 8846 S. 356. 8883 S. 1204. 9654 S. 823. 9673
 S. 823. 9752 S. 823. 9793 S. 1097. 10008
 S. 1100. 10274 S. 1099. 10285 S. 1099. 10642
 S. 14. 10715 S. 1102. 10747 S. 774. 10788
 S. 775. 10789 S. 775.
- U. 2394 S. 441. 2909 S. 972.
- V. 3380 S. 949. 4625 S. 66. 4734 S. 67. 4830
 S. 67. 4898 S. 1288. 5033 S. 1203. 5089 S. 1290.
 5276 S. 1190. 5317 S. 1170. 5638 S. 1174.
 5648 S. 1192. 5774 S. 1193. 5778 S. 948.
 5786 S. 68. 5599 S. 227. 5816 S. 1194. 5933
 S. 1178. 6068 S. 1176. 6090 S. 1129. 6187
 S. 1129. 6206 S. 1237. 6376 S. 1179. 6535
 S. 1230. 6536 S. 1229. 6574 S. 938.
- W. 18484 S. 272. 19768 S. 86. 20138 S. 86.
 21371 S. 236. 21471 S. 388. 21621 S. 1047.
 21960 S. 131. 22209 S. 128. 22559 S. 867.
 22897 S. 29. 23060 S. 273. 23405 S. 1085.
 23434 S. 17. 23785 S. 235. 23786 S. 234.
 24348 S. 274. 24349 S. 274. 24756 S. 234.
 24884 S. 275. 25983 S. 924. 26306 S. 1311.
 26404 S. 1210. 26417 S. 1227. 27218 S. 1323.
 27400 S. 974.
- Z. 4201 S. 847. 4331 S. 1218. 4790 S. 1303.
 5020 S. 1325.

Alphabetisches Verzeichnis der Patentinhaber.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.
 Zwischenprodukte: 175022 S. 92. 169357 S. 95. 172461 S. 97. 157859 S. 104. 164130 S. 107. 163516 S. 109. 166600 S. 110. 172106 S. 119. 174497 S. 120. 165650 S. 133. 160170 S. 133. 158998 S. 159. Pat.anm. A. 11572 S. 162. 158923 S. 167. 159353 S. 168. Pat.anm. A. 12702 S. 174. 167139 S. 177. 181178 S. 179. Triphenylmethanfarbstoffe: 183793 S. 192. 171684 S. 193. Anthrazenfarbstoffe: 178764 S. 228. Indigo: 167423 S. 446. 167424 S. 447. Chinonimidfarbstoffe: 160710 S. 494. 168229 S. 496. 179294 S. 497. 179295 S. 498. Pat.anm. A. 10389 S. 499. 157861 S. 517. 158349 S. 539. Azofarbstoffe: 177623 S. 561. 169826 S. 567. 167143 S. 593. 167933 S. 594. 172643 S. 595. 172731 S. 597. 172732 S. 598. Pat.anm. A. 9323 S. 688. 170477 S. 700. 170513 S. 700. 174548 S. 701. 167468 S. 702. Pat.anm. A. 11586 S. 703. A. 11471 S. 704. 180301 S. 704. 186257 S. 705. Pat.anm. A. 10731 S. 706. A. 10954 S. 706. A. 11161 S. 706. Schwefelfarbstoffe: 181987 S. 763. 159725 S. 800. 159097 S. 801. 170476 S. 802. 167820 S. 803. 166865 S. 805. 166981 S. 805. 171118 S. 806. 171871 S. 806. 170475 S. 819. Pat.anm. A. 10154 S. 830. Färbeverfahren: 164504 S. 852. 178295 S. 853. 179881 S. 853. Pharmazeutische Produkte: 188815 S. 922. 163034 S. 974. 165311 S. 975. 181324 S. 989. 189838 S. 990. 167332 S. 1118. Pat.anm. A. 11462 S. 1118. 164424 S. 1129. 167140 S. 1130. 168293 S. 1131. Riechstoffe: 184230 S. 1304.

Anilinfarben und Extraktfabriken vorm. J. R. Geigy & Co. Triphenylmethanfarbstoffe: 169929 S. 195. 178769 S. 198. Chinonimidfarbstoffe: 161699 S. 528. Azofarbstoffe: 163054 S. 623. 171024 S. 640. 172446 S. 646. 164655 S. 647. 182852 S. 659. 165743 S. 663. 168123 S. 664. 181326 S. 666. 183331 S. 666. 173011 S. 668. 176227 S. 671. 177925 S. 671. 169683 S. 673. Schwefelfarbstoffe: 161516 S. 773. 175077 S. 825. Färbeverfahren: 169923 S. 850.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Zwischenprodukte: 165807 S. 47. 168729 S. 48. 180529 S. 50. Pat.anm. B. 37498 S. 51. 185689 S. 1350. 178299 S. 98. 180203 S. 101. 180204 S. 102. 175070 S. 140. Pat.anm. B. 26363 S. 150. 179589 S. 151. 175295 S. 152. 162322 S. 154. 161340 S. 162. 173730 S. 165. Triphenylmethanfarbstoffe: 162034 S. 202. 156333 S. 203. Anthrazenfarbstoffe: 158951 S. 277. 172930 S. 306. 174984 S. 307. 158150 S. 311. 157449 S. 351. 168042 S. 352. 157685 S. 353. 160814 S. 353. 180157 S. 355. 175067 S. 356. 179893 S. 357. 174494 S. 359. 177952 S. 361. 184905 S. 367. 176956 S. 368. 171939 S. 369. 172609 S. 371. 176018 S. 372. 176019 S. 374. 177574 S. 375. 181176 S. 376. 157684 S. 377. 167641 S. 378. Indigo: 169358 S. 389. 177491 S. 390. 163043 S. 391. 181723 S. 393. 158346 S. 396. 158090 S. 397. 157617 S. 398. 156760 S. 400. 158718 S. 402. 186292 S. 410. 171172 S. 411. 179933 S. 413. 168302 S. 425. 163280 S. 432. 164384 S. 433. 160817 S. 435. 162670 S. 436. 176617 S. 436. 179351 S. 442. 158625 S. 442. 170978 S. 444. 178842 S. 444. 168395 S. 445. 164509 S. 452. 166835 S. 453. 165429 S. 454. 171785 S. 455. Pat.anm. B. 41090 S. 456. 159414 S. 458. 168288 S. 460. Pat.anm. B. 36083 S. 461. Azofarbstoffe: 165502 S. 559. 176640 S. 562. 181782 S. 564. 156157 S. 622. 164989 S. 626. B. 28391 S. 629. 156828 S. 632. 189179 S. 654. 163053 S. 655. 156440 S. 656. 157325 S. 657. 160536 S. 657. 162009 S. 659. 185277 S. 682. 189211 S. 682. 162636 S. 707. 162635 S. 707. 160788 S. 709. 161922 S. 710. 162117 S. 711. Pat.anm. B. 36632 S. 711. 175378 S. 712. 175396 S. 712. 156352 S. 715. 161277 S. 716. 156156 S. 718. 165327 S. 718. 175630 S. 734. 185277 S. 1380. Schwefelfarbstoffe: 167012 S. 752. 178940 S. 755. 179225 S. 757. 178088 S. 759. 178089 S. 760. 160041 S. 815. Färbeverfahren: 172465 S. 838. 164123 S. 858. 186443 S. 870. 186442 S. 869. 191495 S. 871. 192431 S. 872. 165219 S. 873. 167530

- S. 878. 172675 S. 879. 172676 S. 879. 184381 S. 884. Pharmazeutische Produkte: 173776 S. 951. Riechstoffe (Kampfer): 189867 S. 1309. 197161 S. 1336.
- Basler, J. & Co. 193301 S. 1323.
- Basler chemische Fabrik. Zwischenprodukte: 162658 S. 130. Indigo: 165691 S. 415. Pat.anm. B. 36266 S. 416. B. 37584 S. 416. B. 38002 S. 417. Azofarbstoffe: Pat.anm. B. 40699 S. 783. Pharmazeutische Produkte: 181593 S. 938. Kampfer: 185042 S. 1312.
- Batik, Jar. siehe Ulzer.
- Baum, Fr. siehe Höring.
- Becker, F. Indigo: Pat.anm. B. 41708 S. 423. B. 31030 S. 423.
- Becker, Dr. J. Zwischenprodukte: 170533 S. 33.
- Béhal, Dr. A., P. Magnier und Tissier. Kampfer: Pat.anm. B. 37322 S. 1313. B. 38311 S. 1336.
- Béhal, Dr. A. und Marcel Sommelet. Riechstoffe: 177615 S. 1252. 180202 S. 1254. 177614 S. 1255.
- Besthorn, Dr. E. 168948 S. 530.
- Bethmann, Dr. G. Färbeverfahren: 161263 S. 862. 170228 S. 863. 171351 S. 864.
- Bibus, Dr. Bertram und Dr. R. Scheuble. Pharm. Produkte: 171453 S. 959.
- Blanc, G. siehe Bouveault.
- Blank, Hugo. Zwischenprodukte: 157816 S. 70.
- Blank, Dr. O. siehe Wohl.
- Blumenthal, Dr. F. und Dr. M. Chain. Zwischenprodukte 169992 S. 76.
- Blumer, E. R. L. Pharm. Produkte: 174745 S. 840. 179590 S. 917. 172877 S. 1343.
- Bodenstein, Dr. M. Zwischenprodukte: 172569 S. 118.
- Boehringer, C. F. & Söhne. Pharm. Produkte: 193447 S. 1119. 164425 S. 1146. 167637 S. 1236. 177290 S. 1332. 177291 S. 1333. 179738 S. 1334. 182300 S. 1334.
- Boehringer, C. F. Sohn. Zwischenprodukte: Pat.anm. B. 41984 S. 79.
- Bouveault, L. und G. Blanc. Riechstoffe: 164294 S. 1260.
- Breda, H. Zwischenprodukte: 181177 S. 38. 179564 S. 84.
- Busch, Dr. Alb. Pharm. Produkte: 177109 S. 1213. 189478 S. 1214. 193740 S. 1244.
- Calico Printers Association. Färbeverfahren: 168158 S. 851.
- California Products Co. Zwischenprodukte: 177173 S. 82.
- Cassella, L. & Co. Zwischenprodukte: 176046 S. 125. 172978 S. 134. 161341 S. 135. 163185 S. 136. 163186 S. 137. Pat.anm. C. 13536 S. 174. 188505 S. 1360. Pat.anm. C. 13453 S. 174. 172981 S. 181. 175023 S. 182. 180031 S. 183. Thionaphthenfarbstoffe: 189200 S. 474. Pat.anm. C. 14831 S. 475. 193290 S. 1369. Chinonimidfarbstoffe: 185986 S. 526. Azofarbstoffe: 167640 S. 585. 179224 S. 586. 156564 S. 587. 167257 S. 588. 162069 S. 589. 177622 S. 590. 167258 S. 591. 170819 S. 592. 163321 S. 683. 175666 S. 698. Pat.anm. C. 14045 S. 699. 181721 S. 735. Schwefelfarbstoffe: 167769 S. 751. 166680 S. 811. 180162 S. 812. 159691 S. 827. 161774 S. 827. 161775 S. 828. 163621 S. 829. Pat.anm. C. 13799 S. 831. 168598 S. 831. 164506 S. 909. Färbeverfahren: 166783 S. 877. 170905 S. 886.
- Chain, Dr. M. siehe Blumenthal.
- Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Pharm. Produkte: 184269 S. 915. 186263 S. 916. 186885 S. 917. 163238 S. 921. 163518 S. 955. 175080 S. 1021. 181287 S. 1023. 189482 S. 1024. Pat.anm. C. 14459 S. 1111. C. 12139 S. 1111. 189076 S. 1112. 174940 S. 1112. 171294 S. 1113. 182045 S. 1114. 195655 S. 1186. 195656 S. 1187. 195657 S. 1188. Pat.anm. C. 14690 S. 1188. Riechstoffe (Kampfer): 197346 S. 1310. 161306 S. 1330. 161523 S. 1331. 166722 S. 1331.
- Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger. Zwischenprodukte: 167137 S. 40. Pharm. Produkte: 163446 S. 928. 171379 S. 930.
- Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Chinonimidfarbstoffe: 171028 S. 499. Azofarbstoffe: Pat.anm. C. 4294 S. 567. 171904 S. 570. 172983 S. 571. 173248 S. 577. 172457 S. 616. 173249 S. 619. Pat.anm. C. 14352 S. 681. C. 14758 S. 682. 180147 S. 684. Pat.anm. O. 4818 S. 733. Schwefelfarbstoffe: 172079 S. 764. 187823 S. 768.
- Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer. Zwischenprodukte: Pat.anm. C. 13753 S. 64. 193509 S. 1351.
- Chemische Fabrik Güstrow, Dr. Hillringhaus und Dr. Heilmann. Zwischenprodukte: 171835 S. 77.
- Chemische Fabrik von Heyden. Zwischenprodukte: Pat.anm. C. 13010, C. 13311 S. 45. C. 13572, C. 14169 S. 46. C. 13411 S. 80. 184202 S. 1355. Indigo: 158089 S. 420. Pharm. Produkte: 188506 S. 936. 182627 S. 941. Pat.anm. C. 13419, 13420 S. 971. 171147 S. 1115. Pat.anm. C. 14373 S. 1116. C. 14713 S. 1116. 165224 S. 1117. 164664 S. 1206. 168408 S. 1208. 172933 S. 1209. Riechstoffe (Kampfer): 175097 S. 1314. 178934 S. 1315. 184635 S. 1316. 185933 S. 1318. 187684 S. 1318. 189261 S. 1319. 194767 S. 1320. 196017 S. 1322. Pat.anm. C. 14375 S. 1323.
- Chemische Fabrik vorm. Sandoz. Azofarbstoffe: 175625 S. 624. Schwefelfarbstoffe: 162156 S. 767.
- Chemische Fabrik Solitaria. Zwischenprodukte: Pat.anm. Sch. 23910 S. 80.
- Chemische Fabrik Uerdingen, Lienau und Dr. W. Naschold. Kampfer: 175662 S. 1305. 182044 S. 1308.
- Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer. Schwefelfarbstoffe: 157862 S. 815. 163001 S. 816. Pat.anm. P. 15366 S. 817. 184200 S. 832. Pat.anm. C. 10881 S. 834. 192593 S. 834.
- Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk. Pharm. Produkte: Pat.anm. C. 12991 S. 1182.
- Chemische Werke Schuster & Wilhelmy. Zwischenprodukte: Pat.anm. C. 13322 S. 80.

- Claessen, Dr. C. Zwischenprodukte: 184229 S. 21. C. 13322 S. 80.
- Clayton Aniline Co. siehe auch Weizmann. Naphthazenchinonderivate: 183629 S. 379.
- Colman, Dr. J. siehe Gabriel.
- Conrad, Dr. M. Pharm. Produkte: Pat.anm. C. 13844 S. 976. 177768 S. 1148.
- Compagnie Morana Pharm. Produkte: 162059 S. 1203.
- Coulin, P. Riechstoffe: 172653 S. 1268. Pat.anm. C. 14441, C. 15061, C. 14664 S. 1287. C. 14379 S. 1288.
- Curatorium der Georg- und Franziska Speyerschen Studienstiftung. Pharm. Produkte: 191548 S. 1227. 193542 S. 1229. Pat.anm. V. 6535 S. 1230.
- Darmstädter, Friedr.** Zwischenprodukte: 181116 S. 112. 189312 S. 1356.
- Darzens, G. Riechstoffe: 174279 S. 1257. 174239 S. 1259.
- Deichler, Dr. Chr. Zwischenprodukte: Pat.anm. D. 15216 S. 64.
- Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler. Zwischenprodukte: Pat.anm. D. 14441 S. 76. 194038 S. 1352. Indigo: 169186 S. 403. 180394 S. 408.
- Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft in Hamburg. Zwischenprodukte: 180668 S. 166. Pat.anm. D. 16615 S.
- Duden, Dr. P. Pharm. Produkte: 160103 S. 983.
- Edeleanu, Dr. L. und G. A. Filiti.** Petroleumfarbstoffe: 159428 S. 838.
- Ehrlich, Dr. Felix. Zwischenprodukte: 177174 S. 24.
- Eibner, Dr. A. 158761 S. 529.
- Einhorn, Dr. A. Pharm. Produkte: 162395 S. 909. 194365 S. 1010. 163649 S. 1106. 172404 S. 1107. 166266 S. 1108. 168553 S. 1109. 193446 S. 1110. 167572 S. 1241.
- Elektrochemische Werke in Bitterfeld. Zwischenprodukte: 179515 S. 60.
- Endemann, Dr. H. 183328 S. 1224.
- Epstein, Dr. W. Pat.anm. E. 11140 S. 868. E. 11549 S. 869.
- Erban, Fr. Anthrazenfarbstoffe: 182441 S. 360.
- Erdmann, Dr. E. Zwischenprodukte: 181179 S. 126.
- Fabriques de Produits de Chimie organique de Laire.** 189262 S. 1345.
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Zwischenprodukte: 171935 S. 20. 163040 S. 121. 183843 S. 122. 157573 S. 156. 181929 S. 169. 165126 S. 186. 165127 S. 188. Triphenylmethanfarbstoffe: 179020 S. 209. Anthrazenfarbstoffe: 157123 S. 231. 164292 S. 231. 167169 S. 232. 164293 S. 235. 160104 S. 236. 172642 S. 238. 167461 S. 239. 156762 S. 240. 166748 S. 241. 158531 S. 241. 164129 S. 248. 170728 S. 250. 163517 S. 251. 161954 S. 252. 162792 S. 253. 158891 S. 253. 156960 S. 254. 178631 S. 255. 161026 S. 256. 163041 S. 257. 162035 S. 258. 172688 S. 259. 165860 S. 262. 163042 S. 268. 164727 S. 269. 161035 S. 270. 160169 S. 279. 164791 S. 280. 175024 S. 283. 181722 S. 284. 156056 S. 288. 165728 S. 289. 175069 S. 291. 156759 S. 293. 167410 S. 297. 171588 S. 299. 163447 S. 301. 171293 S. 304. 163647 S. 310. 159129 S. 323. 163646 S. 324. 165139 S. 325. 166433 S. 327. 165140 S. 328. 170113 S. 329. 172575 S. 331. 178840 S. 332. 179671 S. 333. 180016 S. 334. 176955 S. 335. 176641 S. 336. 179608 S. 337. 159724 S. 337. 171836 S. 338. 172684 S. 340. 158287 S. 341. 158474 S. 342. 167255 S. 343. 161923 S. 344. 175626 S. 345. 178130 S. 346. 170562 S. 348. 159942 S. 350. 172733 S. 354. 175629 S. 359. 162824 S. 363. 174699 S. 365. 178129 S. 365. Chinonimidfarbstoffe: 188820 S. 513. 170048 S. 537. 170049 S. 539. Azofarbstoffe: 181783 S. 553. 160674 S. 554. 160675 S. 555. 163141 S. 555. 163142 S. 556. 164990 S. 557. 172168 S. 568. 179829 S. 569. 186655 S. 602. 164317 S. 603. 164318 S. 604. 164319 S. 605. 164516 S. 606. 166768 S. 607. 174557 S. 608. 180481 S. 609. Pat.anm. F. 21052 S. 623. 177178 S. 690. 178803 S. 692. 165102 S. 693. 166903 S. 695. 172319 S. 696. 157508 S. 720. 160172 S. 720. 180089 S. 721. 161151 S. 722. 167497 S. 725. 175217 S. 724. Pat.anm. F. 18438 S. 725. F. 20265 S. 725. F. 17636 S. 725. Schwefelfarbstoffe: 173685 S. 826. Pharm. Produkte: 177053 S. 907. 181509 S. 908. Pat.anm. F. 21808 S. 908. 164510 S. 921. 171790 S. 933. 191547 S. 935. 164128 S. 950. 185800 S. 955. 193114 S. 957. 186659 S. 958. 180087 S. 962. 186214 S. 963. 180622 S. 964. 187449 S. 966. 186740 S. 968. 187822 S. 968. 188434 S. 970. 160471 S. 983. 162630 S. 984. 162823 S. 985. 163035 S. 986. 163036 S. 987. 163038 S. 988. 163037 S. 987. 173631 S. 1027. 168941 S. 1043. 173610 S. 1044. 175588 S. 1086. 175589 S. 1087. 165223 S. 1088. 187990 S. 1089. 162219 S. 1090. 171292 S. 1091. 180669 S. 1092. 173241 S. 1093. 163136 S. 1093. 168406 S. 1095. 168407 S. 1095. 183628 S. 1096. 191106 S. 1136. 193799 S. 1137. 167138 S. 1149. 175415 S. 1150. 189843 S. 1151. 185598 S. 1184. 189483 S. 1185. 165897 S. 1215. 193661 S. 1243. Riechstoffe: 166898 S. 1292. 166899 S. 1294. Pat.anm. F. 19746 S. 1296. F. 20156 S. 1296. F. 21882 S. 1325.
- Farbwerke vorm. Durand, Huguénin & Co. Chinonimidfarbstoffe: 164320 S. 500. 167805 S. 501. 171459 S. 504. 175627 S. 506. 175628 S. 509. 178841 S. 510. 182783 S. 511.
- Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Zwischenprodukte: 165280 S. 41. 162875 S. 43. 165808 S. 44. 172217 S. 52. 180832 S. 52. 158219 S. 87. Pat.anm. F. 19707 S. 97. 172654 S. 113. 168273 S. 115. 158543 S. 124. 164666 S. 129. Pat.anm. F. 22951 S. 134. 188378 S. 1359. 164295 S. 138. 158532 S. 139. 174238 S. 150. 165613 S. 158. 161450 S. 163. Triphenyl-

- methanfarbstoffe: 163104 S. 192. 175825 S. 199. 175826 S. 201. 166308 S. 205. 167348 S. 207. 168080 S. 208. Anthrazenfarbstoffe: 186526 S. 237. 158413 S. 263. 158277 S. 263. 158278 S. 265. 167699 S. 266. Pat.anm. F. 21151 S. 268. 195028 S. 1361. 183332 S. 271. 172105 S. 276. 156803 S. 286. Pat.anm. F. 19754 S. 308. 189234 S. 1362. 183395 S. 312. 158257 S. 314. 172464 S. 316. 181879 S. 318. Pat.anm. F. 18551 S. 319. 174131 S. 320. Pat.anm. F. 17881 S. 321. F. 18118 S. 321. F. 21123 S. 321. 156477 S. 321. 180069 S. 362. Indigo: 175797 S. 390. Pat.anm. F. 17810 S. 402. 163039 S. 404. 166974 S. 405. 166213 S. 406. 166214 S. 407. 160783 S. 423. 161463 S. 428. Pat.anm. F. 17182 S. 429. 165149 S. 429. 167771 S. 430. 167830 S. 431. 168683 S. 431. 168301 S. 437. 177295 S. 438. 177296 S. 439. 174127 S. 448. Pat.anm. F. 19536 S. 449. F. 20256 S. 449. F. 19538 S. 450. 192872 S. 1366. Pat.anm. F. 21035 S. 450. 164880 S. 450. 173878 S. 461. 179454 S. 462. Pat.anm. F. 22272 S. 488. Chinonimidfarbstoffe: 158091 S. 493. 166679 S. 512. 189078 S. 514. 165226 S. 518. 166363 S. 518. 167159 S. 531. 167770 S. 533. 172118 S. 534. 175034 S. 535. 178688 S. 536. Azofarbstoffe: 175290 S. 558. 176954 S. 558. 160281 S. 565. 158148 S. 572. 160040 S. 573. 167333 S. 610. 174789 S. 610. 168610 S. 611. 175827 S. 612. 184689 S. 614. 178304 S. 615. 188819 S. 616. Pat.anm. F. 21397 S. 617. F. 21151 S. 618. F. 21581 S. 618. 174905 S. 619. 177624 S. 620. 181124 S. 621. 165575 S. 635. 166351 S. 636. 167561 S. 638. Pat.anm. O. 4184 S. 683. 163055 S. 725. 165823 S. 726. 161424 S. 727. Pat.anm. F. 20044 S. 729. 169086 S. 729. 175828 S. 729. 163644 S. 730. Pat.anm. F. 19188 S. 731. F. 19495 S. 731. F. 19118 S. 731. F. 18913 S. 732. F. 18343 S. 732. F. 21603 S. 732. F. 20492 S. 733. F. 18799 S. 733. 162627 S. 736. 176045 S. 737. Schwefelfarbstoffe: 179884 S. 761. 160395 S. 773. 168516 S. 775. 177493 S. 777. 179960 S. 778. 179961 S. 779. 178982 S. 782. 171177 S. 783. 177709 S. 785. 179021 S. 786. 181125 S. 787. 174331 S. 788. 181327 S. 792. 187868 S. 793. 163143 S. 807. 166864 S. 808. 156177 S. 809. 157103 S. 810. 161515 S. 811. Pat.anm. F. 19945 S. 824. F. 18748 S. 831. F. 20262 S. 831. Färbverfahren: 182454 S. 841. 162625 S. 855. 162626 S. 857. 177171 S. 876. 180727 S. 880. 188700 S. 882. 184850 S. 977. 189842 S. 978. 179627 S. 993. 180291 S. 997. 180292 S. 999. 194748 S. 1000. 172568 S. 1002. 170587 S. 1002. 172301 S. 1004. 172447 S. 1005. 188571 S. 1006. 187593 S. 1007. 187209 S. 1025. 190688 S. 1026. 172979 S. 1104. 170907 S. 1105. 178935 S. 1106. 167317 S. 1181. 193634 S. 1183. 195814 S. 1189. 173729 S. 1198. Riechstoffe: 164505 S. 1296.
- Farkas, Dr. Josef. Zwischenprodukte: 166360 S. 22.
- Fehrlin, Dr. H. C. Pharmazeutische Produkte: 162656 S. 931.
- Feuerstein, Dr. C. Pharmazeutische Produkte: 183626 S. 849.
- Filiti, G. A., siehe Edeleanu.
- Fischer, Dr. K. v. Schwefelfarbstoffe: 170132 S. 771.
- Freund, Dr. M. Pharmazeutische Produkte: 181510 S. 1171. Pat.anm. F. 21847 S. 1172. 179212 S. 1172. Pat.anm. F. 20430 S. 1174.
- Friedlaender, Dr. A. 181288 S. 926. Pat.anm. F. 21578 S. 928.
- Friedlaender, Dr. P. und Dr. O. Loew-Beer. 170230 S. 158.
- Fritzsche, Franz, & Co. Zwischenprodukte: Pat.anm. F. 21309. Pharmazeutische Produkte: 187943 S. 1198. 187869 S. 1200. Riechstoffe: 179948 S. 1275. 162822 S. 1276. 166358 S. S. 1276.
- Fritzsche, Dr. P. Th. Chinonimidfarbstoffe: Pat.anm. F. 18298 S. 540.
- Gabriel, Dr. S. und J. Colman. Pharmazeutische Produkte: 161401 S. 1180.
- Gaertner, Dr. S. Pharmazeutische Produkte: 170534 S. 1226. 165984 S. 1127.
- Gerland, Dr. B. W. Indigo: 180097 S. 440.
- Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Zwischenprodukte: 170045 S. 174. Triphenylmethanfarbstoffe: Pat.anm. G. 22796 S. 205. Thionaphthenfarbstoffe: 187586 S. 486. Pat.anm. G. 22907 S. 487. G. 23028 S. 487. 190293 S. 1381. 190292 S. 1375. G. 23348 S. 488. Chinonimidfarbstoffe: Pat.anm. G. 18494 S. 499. Azofarbstoffe: 163645 S. 581. 168299 S. 629. 181714 S. 678. Pat.anm. G. 21484 S. 681. 169732 S. 688. Schwefelfarbstoffe: 161462 S. 798. 172016 S. 820. Pat.anm. G. 18738 S. 825. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. G. 20588 S. 952. Riechstoffe (Kampfer): G. 22079 S. 1336. G. 22459 S. 1336.
- Goldberg, Dr. J. und Dr. F. Ullmann. Zwischenprodukte: 173523 S. 161.
- Goldschmidt, Dr. M. Zwischenprodukte: 183856 S. 28.
- Goldsobel, Dr. Andr. G. Zwischenprodukte: 180926 S. 82.
- Goubeau, A. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. G. 20627 S. 1197.
- Griese, R. Pharmazeutische Produkte: 190956 S. 1201.
- Grignard, V. Riechstoffe: 164863 S. 1265.
- Grüter, Dr. R. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. G. 22587 S. 920. 193767 S. 1383. Pat.anm. G. 24619 S. 921.
- Haack, R. 166087 S. 842. 162010 S. 843. 162726 S. 844.
- Haarmann & Reimer. Riechstoffe: 189252 S. 1272. 183855 S. 1282.
- Hamel. Zwischenprodukte: 169730 S. 61.

- Heinke & Co. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. H. 36794 S. 939. Riechstoffe: 165894 S. 1300. 165895 S. 1301. 165896 S. 1302.
- Hell, G. & Co. Pharmazeutische Produkte: 161663 S. 1202.
- Henschke, F. Pharmazeutische Produkte: 164884 S. 946.
- Hesse, Dr. A. Kampfer: 182943 S. 1326. 193177 S. 1327. 189476 S. 1328. 164507 S. 1338.
- Hoering, Dr. P. Pharm. Produkte: 182559 S. 1147. Pat.anm. H. 364448. 1148. 174496 S. 1273.
- Hoering, Dr. P. und Fr. Baum. Pharmazeutische Produkte: 186739 S. 1123.
- Hildebrand, Dr. Hermann. Pharmazeutische Produkte: 188318 S. 1196.
- Hoffmann-La Roche, F. & Co. Pharmazeutische Produkte: 169247 S. 949. 172932 S. 1133. 194533 S. 1135.
- Houben, Dr. J. Riechstoffe: 162863 S. 1263.
- I**mbert, G. und Konsortium für elektrochemische Industrie. Zwischenprodukte: 180011 S. 58.
- Imbert, G. und Dr. W. Kraft. Zwischenprodukte: 164297 S. 23.
- J**affé, J. siehe Schoenbeck.
- Janson, A. von. Indigo: 175586 S. 392.
- Junius, Gust. Ed. Schwefelfarbstoffe: 169856 S. 749.
- K**alle & Co. Zwischenprodukte: Pat.anm. K. 29849 S. 80. 194039 S. 1354. 180875 S. 81. 167458 S. 164. 168824 S. 165. 176621 S. 166. 170630 S. 168. Anthrazenfarbstoffe: Pat.anm. K. 30823 S. 265. K. 22334 S. 360. Indigo: 184693 S. 427. 184694 S. 427. Thionaphthenfarbstoffe: Pat.anm. K. 32070 S. 474. K. 29850 S. 475. 194040 S. 1370. K. 30153 S. 476. K. 30451 S. 476. K. 31030 S. 476. K. 81658 S. 477. 177345 S. 478. 177346 S. 478. 177347 S. 479. Pat.anm. K. 31163 S. 480. F. 20170 S. 480. 192075 S. 1371. 188702 S. 481. 184496 S. 482. Pat.anm. K. 31031 S. 483. 194237 S. 1373. K. 30974 S. 483. 194254 S. 1375. 184956 S. 483. 182260 S. 484. 182261 S. 485. Chinonimidfarbstoffe: 168115 S. 519. 163239 S. 521. 160815 S. 521. 160789 S. 522. Azofarbstoffe: 182853 S. 599. 168857 S. 600. Pat.anm. K. 24903 S. 601. K. 25844 S. 601. 167203 S. 621. 166980 S. 628. Pat.anm. K. 25254 S. 629. 175593 S. 648. 178621 S. 649. 178936 S. 650. 184477 S. 651. 176618 S. 651. 176620 S. 652. 176619 S. 653. 171667 S. 676. 188645 S. 676. Pat.anm. K. 28082 S. 677. 190693 S. 1377. Pat.anm. K. 28436 S. 678. 195228 S. 1379. Pat.anm. K. 29300 S. 678. K. 28877 S. 678. 161720 S. 686. Pat.anm. K. 24886 S. 687. K. 27989 S. 733. 162180 S. 734. Schwefelfarbstoffe: 186860 S. 748. 156478 S. 766. Pat.anm. K. 27148 S. 766. 160790 S. 797. 160816 S. 797. 165007 S. 797. 162227 S. 819. 185688 S. 824. Pharmazeutische Produkte: 164610 S. 911. 164611 S. 912. 177054 S. 948. 165281 S. 1120. 166359 S. 1120. 170629 S. 1121. 175585 S. 1122. 168451 S. 1122. 164663 S. 1211. 172683 S. 1212. 164426 S. 1239.
- Karff, Dr. S. Zwischenprodukte: 175582 S. 94.
- Karassef. Zwischenprodukte: 175078 S. 35.
- Kehrmann, Dr. F. Chinonimidfarbstoffe: 183117 S. 523.
- Kinzlberger & Co. Zwischenprodukte: 163842 S. 74.
- Klein, Dr. A. Pharmazeutische Produkte: 193219 S. 973.
- Knoevenagel, Dr. E. Indigo: Pat.anm. K. 25501 S. 403. Riechstoffe: 164296 S. 1267. 161171 S. 1268. 162281 S. 1270.
- Knoll & Co. Zwischenprodukte: 171789 S. 85. Pharmazeutische Produkte: 166975 S. 924. 173240 S. 939. 187254 S. 941. 167170 S. 945. 175068 S. 1159. 185601 S. 1160. 188055 S. 1161. 188054 S. 1162. 187138 S. 1163. 174380 S. 1164. 183589 S. 1165. 186884 S. 1166. 175079 S. 1168. 180395 S. 1169. 185962 S. 1217. 191386 S. 1217. 164366 S. 1283. 165726 S. 1284. Pat.anm. K. 30328, K. 27217, K. 26269, K. 27509 S. 1285.
- Knoop, Dr. F. R. und Dr. A. Windaus. Zwischenprodukte: 183588 S. 57.
- Knup, J. Färbeverfahren: 171864 S. 846.
- Koechlin, E. Schwefelfarbstoffe: Pat.anm. K. 27209 S. 775.
- Koenitzer, Fr. Th. Färbeverfahren: 175451 S. 865.
- Koepp, R. & Co. Zwischenprodukte: Pat.anm. K. 25441, K. 26917, K. 27701 S. 59. 161512 S. 72.
- Konsortium für elektrochemische Industrie. Zwischenprodukte: 171900 S. 19.
- L**ang, Dr. W. Zwischenprodukte: 166357 S. 32. 189178 S. 1357.
- Lange, Dr. M. und Dr. C. Sorger. Pharmazeutische Produkte: 184382 S. 952.
- Lauch, Dr. R. und Dr. A. Voswinkel. Pharmazeutische Produkte: 180864 S. 1195.
- Lederer. Zwischenprodukte: Pat.anm. L. 18860 S. 70.
- Lepetit Dollfus & Gansser. Färbeverfahren: L. 173322 S. 845.
- Liebrecht, Dr. A. Pharmazeutische Produkte. Pat.anm. L. 21847 S. 947. 161725 S. 960.
- Liebreich, Dr. Osk. 176063 S. 1128.
- Lilienfeld, Dr. Leon. Indigo: 166447 S. 417. 179759 S. 418. Pat.anm. L. 18231 S. 420. 189021 S. 1363. L. 19493 S. 420. 195352 S. 1364.
- Lingner, K. A. Pharmazeutische Produkte: 189331 S. 913. Pat.anm. L. 22154 S. 914. 161939 S. 914. 183185 S. 943.
- Lippmann, Dr. E. Indigo: 163515 S. 387.
- M**ajert, Dr. W. Zwischenprodukte: Pat.anm. M. 29772 S. 1176.
- Markwald, Dr. Leo. Zwischenprodukte: 172931 S. 64.
- Maron, Dr. D. Schwefelfarbstoffe: 175829 S. 817.
- Maschmayer, A. Riechstoffe: 178298 S. 1291.
- Meisenheimer, Dr. J. und Dr. E. Patzig: Zwischenprodukte: Pat.anm. 28239 S. 95.

- Merck, E.** Pharmazeutische Produkte: 189335 S. 1009. 167053 S. 1047. 167462 S. 1048. 167463 S. 1049. 184968 S. 1050. 164365 S. 1053. 168728 S. 1057. 192035 S. 1059. Pat.anm. M. 24275, M. 24382, M. 26510 S. 1061. 182764 S. 1061. 170586 S. 1062. 180119 S. 1063. 175795 S. 1065. 162220 S. 1066. 183857 S. 1067. 177694 S. 1068. 172980 S. 1068. 186456 S. 1070. 162280 S. 1071. 165225 S. 1072. 165692 S. 1073. 166448 S. 1075. 162657 S. 1076. 168405 S. 1077. 174178 S. 1078. 165222 S. 1079. 185963 S. 1080. 165693 S. 1082. 163200 S. 1084. 161493 S. 1137. 166267 S. 1139. 165561 S. 1139. 165562 S. 1141. 170657 S. 1142. 170555 S. 1143. 162336 S. 1145. 179212 S. 1172. 166310 S. 1177. 161235 S. 1240. Riechstoffe: 172724 S. 1271.
- Merling, Dr. Georg.** Riechstoffe: 175587 S. 1298.
- Mettler, Dr. C.** Zwischenprodukte: 166181 S. 144. 177490 S. 148.
- Moerer, Dr. L.** siehe Naumann.
- Müller, Herm.** Indigo: Pat.anm. M. 23338 S. 456.
- Muntades, M.** Zwischenprodukte: Pat.anm. 27323 S. 46.
- Nardelli, Dr. G. und Dr. V. Paolini.** Pharmazeutische Produkte: 180120 S. 482.
- Naumann, Dr. Alex., Moerer und Lindenbaum.** Zwischenprodukte: 183022 S. 71.
- Nitritfabrik A.-G. in Köpenick.** Zwischenprodukte: 182691, 182776 S. 63.
- Oehler, K.** Zwischenprodukte: 167297 S. 90. 161664 S. 92. Azofarbstoffe: 157495 S. 577. 158149 S. 585. 158147 S. 633. Schwefelfarbstoffe: 158662 S. 813. 160109 S. 814. 167429 S. 822.
- Patzig, Dr. E.** siehe Meisenheimer.
- Paolini, Dr. V.** siehe Nardelli.
- Posternack, Dr. Swigel.** Pharmazeutische Produkte: 160470 S. 1233. 164298 S. 1234.
- Pauly, Dr. Herm.** Riechstoffe: 190788 S. 1279. 193543 S. 1279.
- Rahtgen, Dr. A.** Indigo: 175423 S. 425.
- Raschig, Dr. F.** 160304 S. 132.
- Rechberg, F.** Indigo: 162198 S. 457.
- Reißert, Dr. Arnold.** Zwischenprodukte: 182217 S. 88. 182218 S. 89.
- Ribbert, Jul.** Indigo: 163276 S. 463.
- Ribbert, Paul.** 176426 S. 466. 183668 S. 874.
- Riedel, J. D.** Pharmazeutische Produkte: 192036 S. 942. 189333 S. 991. 169787 S. 1012. 181175 S. 1017. 194051 S. 1019. 169819 S. 1029. 169746 S. 1033. 189481 S. 1038. 183361 S. 1041. 170302 S. 1132. 167879 S. 1152. 165898 S. 1153. 191088 S. 1154. 166362 S. 1155. 175796 S. 1158. 193449 S. 1222. 176945 S. 1226. 171485 S. 1231. 174941 S. 1238. 189840 S. 1339. 193960 S. 1341. 196152 S. 1343.
- Ris, Dr. Chr.** Schwefelfarbstoffe: 179839 S. 769.
- Roesler, Dr. A.** Riechstoffe: 189037 S. 1280.
- Roeßler & Haslacher, Chemical Co.** Zwischenprodukte: Pat.anm. R. 20886 S. 57.
- Rosenberg, Dr. P.** Pharmazeutische Produkte: 189036 S. 919.
- Sachs, Dr. Fr.** Zwischenprodukte: 173522 S. 172. 181333 S. 173.
- Salzbergwerk Neustaßfurt.** Zwischenprodukte: 174068 S. 18.
- Sarason, Dr. L.** Pharmazeutische Produkte: 193136 S. 1347.
- Scheitlin, E.** Pharmazeutische Produkte: 193632 S. 980.
- Schestakoff, Dr. P.** Zwischenprodukte: 164755 S. 53.
- Scheuble, Dr. R.** siehe Bibus.
- Schimmel & Co.** Riechstoffe: 165727 S. 1277.
- Schmid, Henri.** Färbeverfahren: 176062 S. 859.
- Schmitz, Dr. & Co. Kampfer:** Pat.anm. Sch. 26578 S. 1325.
- Schoenbeck, Dr. F. und J. Jaffé.** Anthrazenfarbstoffe: Pat.anm. Sch. 24456 S. 229.
- Schultz, Dr. G. und J. Gehre.** Zwischenprodukte: Pat.anm. Sch. 24262 S. 90.
- Schwalbe, Dr. C.** Schwefelfarbstoffe: 186689 S. 830.
- Semmler, Dr. F. W.** Pharmazeutische Produkte: 173775 S. 1177.
- Shukoff, Dr. A. A. Kampfer:** Pat.anm. S. 22741 S. 1326.
- Siegfried, Dr. M. A.** Indanthranfarbstoffe: Pat.anm. S. 18804 S. 340. Pharmazeutische Produkte: 188005 S. 1221.
- Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis.** Azofarbstoffe: 169579 S. 579.
- Société anonyme de la Thyoleine.** Pharmazeutische Produkte: 169356 S. 1204.
- Société chimique des usines du Rhône.** Zwischenprodukte: 167211 S. 128. Schwefelfarbstoffe: 158927 S. 748. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. S. 20561 S. 976.
- Sommer, Dr. Rud.** Zwischenprodukte: 171146 S. 69.
- Sorger, Dr. C.** Pharmazeutische Produkte: 186111 S. 953.
- Spurge, Edw. G.** Riechstoffe: 192565 S. 1281.
- Stearns, Fred. & Co.** Pharmazeutische Produkte: 170727 S. 1232.
- Stiepel, Dr. C.** Zwischenprodukte: 157173 S. 56.
- Stillich, Dr. O.** Zwischenprodukte: Pat.anm. St. 8894 S. 71. 185183 S. 1351. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. S. 9474 S. 974.
- Sunder, C.** Druckverfahren: 186050 S. 886.
- Tagliani, Giov.** Indigo: Pat.anm. T. 8846 S. 456.
- Taylor, Edward Randolph.** Zwischenprodukte: 162629 S. 15.
- Tompkins, H. R.** Zwischenprodukte: Pat.anm. T. 10642 S. 19. 196324 S. 1348.
- Traube, Dr. W.** Pharmazeutische Produkte: 171992 S. 1097. 172885 S. 1099. 172886 S. 1099. 179946 S. 1100. 180424 S. 1102.

- Traumann, Dr. V. Schwefelfarbstoffe: Pat.anm. T. 10747 S. 774. T. 10788 S. 775. T. 10789 S. 775. T. 9654 S. 823. T. 9673 S. 823. T. 9752 S. 823.
- Ullmann, Dr. Fr. siehe Goldberg, Dr. J.
Ullmann, Dr. Gustav. Indigo: 156829 S. 441.
Ulzer, Ferd. und Jar. Batik. 193189 S. 972.
- Vahlen, Dr. Ernst. Pharmazeutische Produkte: 175590 S. 1174. 175591 S. 1176.
- Valentiner & Schwarz. Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. V. 5778 S. 948. V. 6380 S. 949. 186005 S. 1237.
- Verein für Chemische Industrie in Frankfurt a. M. 161882 S. 66. 163103 S. 67. 167309 S. 67. 171787 S. 68.
- Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co. Pharmazeutische Produkte: 188703 S. 938. 178172 S. 1078. 178173 S. 1179.
- Verley, A. Riechstoffe: 160834 S. 1288. Pat.anm. V. 5089 S. 1290.
- Vesely, Dr. Victor und E. Votocek. Anthrazenfarbstoffe: 164508 S. 227.
- Voswinkel, Dr. L. (siehe auch Lauch, Dr. R.). Pharmazeutische Produkte: Pat.anm. V. 6090, V. 6187 S. 1129. 161400 S. 1170. 160273 S. 1190. 164612 S. 1192. 165980 S. 1193. 171788 S. 1194.
- Walter, Dr. Johann. Zwischenprodukte: 168291 S. 29.
- Wedekind, R. & Co. Anthrazenfarbstoffe: 170329 S. 233. Pat.anm. W. 24756 S. 234. W. 23786 S. 234. W. 23785 S. 235. 175663 S. 272. 167743 S. 273. 172300 S. 274. 179916 S. 274. 181659 S. 275.
- Weinland und Dr. C. Schmid. Zwischenprodukte: 175209 S. 17.
- Weinschenk, Dr. A. Zwischenprodukte: Pat.anm. W. 22209 S. 128.
- Weil, Dr. A. Kampfer: Pat.anm. R. 21957 S. 1338.
- Weizmann, Dr. Ch. & Clayton Aniline Co. 197163 S. 1311. Pat.anm. W. 27218 S. 1323.
- Wichardt, O. Zwischenprodukte: Pat.anm. 21960 S. 131.
- Wild, Ch. E. 181174 S. 867.
- Woerner, Dr. E. Pharmazeutische Produkte: 191385 S. 1210. 189334 S. 1227.
- Wolfes, Dr. O. Pharmazeutische Produkte: 175592 S. 1085.
- Wohl, Dr. A. Zwischenprodukte: 160102, 162394 S. 86.
- Wohl, Dr. A. und Dr. O. Blank. Indigo: 167698 S. 388.
- Wülfing, Albr. Pat.anm. W. 25983 S. 924.
- Wülfing, Joh. A. Pat.anm. W. 27400 S. 974. 196605 S. 1382.
- Wülfing, Dahl & Co. Azofarbstoffe: 174106 S. 575.
- Zänker, Dr. W. 172662 S. 847.
- Zeitschel, Dr. O. Riechstoffe: Pat.anm. Z. 4790 S. 1303. Z. 5020 S. 1325.
- Ziegler, Dr. E. Pharmazeutische Produkte: 179591 S. 1228.

Sachregister.

- ▲**biotinsäure. Oxydation 1224.
Acetamid. Kondensation mit Formaldehyd 911.
o-Acetaminophenol. Kombination mit Diazosäure 575. Indophenol mit p-Phenylendiamin 766.
p- — — Dinitrierung 135. Überführung in Aminoacetaminophenolsulfosäure 136.
— -m-phenylen(toluylen)diamin. Darstellung aus Dinitroacetanilid 123.
p- — salizylsäure. Überführung in Aminoacetaminosalizylsäure 137.
Acetessigester(anilid). Kombination mit diazot. o-Aminophenolderivaten 572, 573.
Aceton. Darstellung aus Calciumacetat 33.
— hydrosulfid 43.
Acetophenon. Umwandlung in einen geschwefelten Kohlenwasserstoff mit Formaldehyd und Natriumsulfid 1203.
Acet-p(o,m)-toluidin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit Benzidin 805, 806.
— -m-toluyldiamin. Überführung der Azoderivate in Schwefelfarbstoffe 814.
1·8-Acetylaminonaphthol-3(4)·6-disulfosäure als Komponente in Lackazofarbstoffen 721.
Acetaminobenzoylchlorid. Einwirkung auf Aminonaphtholsulfosäuren 175.
Acet-1·2·4-triamidobenzol. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 811.
Acetyltrichlornitroanilid. Darstellung aus Trichloranilin und Reduktion zu Trichloramidinen 99.
Acetylchinin 1179.
Acetylen. Überführung in Tetra- und Hexachloräthan 18, 19.
— tetrachlorid siehe Tetrachloräthan.
— triphenylamin 58.
Acetylharnstoff. Kondensation mit Cyanessigester 1142 — mit Diaethylcyanessigester 1069 — mit Diaethylmalonitril 1075.
— morphine 1159.
— narkotin 1169.
— p-phenylendiamin. Gemeinsame Oxydation mit Phenolen zu Indophenolen 496.
— salizylamid 948.
— salizylsäure, Na- und Li-Salze 947. Kondensation mit Chloral 949.
Adrenalin. Isolierung aus Nebeniere als Borat 1181.
Äthenyl-o-aminophenol. Nitrierung 133.
— trichloranilin 99.
Äther. Darstellung aus Alkohol und Schwefelsäure 27.
Äthoxyessigsäure. Guajakol-, Kreosot-, Borneol-, Menthol-ester 933—935, Kondensation mit Magnesiumhalogenalkylen 1254.
1·8 — naphthol-3·6-disulfosäure als Komponente in Lack-Azofarbstoffen 721.
Äthyl-m-aminophenol. Kondensation mit Phthalimid 202.
1- — -3·7-dimethylxanthin. Doppelsalze mit Natriumbenzoat und -salizylat 1132.
— -β-naphthylamin. Kombination mit tetrazot. Diaminodinitrodiphenyldisulfid 799.
Äthyl-α-naphthylamin. Kombination mit diazot. o-Aminophenolsulfosäuren 623.
— p-toluidin. Nitrierung des p-Toluolsulfoderivates 108.
— p-toluyldiaminthiosulfonsäure als Komponente in blauen Schwefelfarbstoffen 754.
o- — aminobenzoësäure. Alkaminester 1005.
o- — anilin. Nitrierung des Toluolsulfoderivates 105.
Äthylen. Oxydation zu Formaldehyd 29, 30.
Agurin 1130.
Akridinfarbstoffe 528.
Albumosen. Überführung in karbonensaure Salze 1221.
Aldehyde. Darstellung nach der Grignardschen Reaktion mittelst Ameisensäureester 157, — aus Alkoxyglykolen 1255, — aus Glycidsäuren 1259.
Alizarin. Darstellung aus Anthrachinon durch Oxydationsalkalischmelze 237, Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber 235, Oxydation zu 1·2·5-Trioxyanthrachinon 254, Überführung in den 2-Glykolsäureester durch Chloressigester 264, Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen zu Indanthrenfarbstoffen 346.
— blau. Einwirkung von Formaldehyd 338. Oxydation zu Alizarinblauchinon 339. Kondensation mit o-Diaminoanthrochinonen zu Indanthrenfarbstoffen 347.
— blauamid 339.
— blauchinon. Darstellung 339, Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen 349.

- Alizarinbordeaux. Sulfurierung 262. Oxydation zu Hexaoxyanthrachinon 258. Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen zu Indanthrenfarbstoffen 247.
- — sulfosäure. Einwirkung von p-Toluidin und Reduktionsmitteln 328.
- dimethyläther. Darstellung aus 1-Nitro-2-methoxyanthrachinon 265.
- (3)·5-disulfosäure. Überführung in 1·2·5-Trioxyanthrachinon(3)-sulfosäure 255. Darstellung durch Oxydation von Anthrachinon- α -sulfosäure 260.
- emeraldol 337.
- -2-methyläther. Bromierung 315.
- saphirol 310.
- - α -sulfosäure. Darstellung aus α -Nitroalizarin 232.
- Alkaminester von arom. Phenolen 1050.
- Alkohole, ein- und mehrwertige primäre, Darstellung durch Reduktion der entsprechenden Karbonsäuren 1260, aus Chlorhydrinen und Organomagnesiumverbindungen 1265. Elektrolytische Oxydation zu Aldehyden 32.
- Alkoxyglykole. Darstellung 1252. Überführung in Aldehyd 1254.
- Alkylierung von Oxyazofarbstoffen 564.
- Alkyltri- und tetrachloraniline. Überführung in Amidinderivate 102.
- Allophansäureester. Kondensation mit Diäthylmalonsäureestern 1067, 1068.
- Alypin 1029.
- Ameisensäure. Darstellung aus Kohlenoxyd und Alkalien 59, 60. Abscheidung aus den Salzen in konz. Form 61—64, 1351. Als Verdünnungsmittel bei Chlorierungen 92, als Reduktionsmittel mit Bisulfit 94, als Zusatz beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 826. Überführung in Formaldehyd 28.
- Ameisensäureester. Einwirkung auf Alkyl(Aryl)magnesiumhaloide unter Bildung von Aldehyden 157.
- o-Amino-acetalkylaminophenol-sulfosäure als erste Komponente für beizenfärbende Azofarbstoffe 591.
- o-Amino-p-acetaminophenol. Kombination mit Chromotropsäure 612.
- o- — acetaminophenolkarbonsäure als erste Komponente in nachchromierbaren Azofarbstoffen 592.
- o- — -p-acetaminophenolsulfosäure. Kombination mit Äthyl- α -naphthylamin 625.
- o- — acetaminophenol(sulfosäure). Kombination mit Dioxy- und Aminooxynaphthalinsulfosäuren 587—589.
- o- — -p-acetaminophenol-o-sulfosäure. Darstellung aus p-Chloranilinsulfosäure und Kombination mit β -Naphthol 601. Darstellung aus p-Aminophenol 136, aus Diaminophenolsulfosäure 139.
- acetaminosalizylsäure. Darstellung aus p-Aminosalizylsäure 137, aus Diaminosalizylsäure 139.
- acetobrenzkatechin 1185. Einwirkung von Hydroxylamin 1187.
- m- — -p-äthoxybenzoesäure, Urthanderivat 990.
- 4- — alizarin. Kondensation mit o-Aminophenol 322.
- alkohole 1029 — 1056. Darstellung von Benzoesäure-, Aminobenzoesäure-, Salizylsäure usw. -Ester 1029.
- α - — anthrachinon. Darstellung aus α -Anthrachinonsulfosäure 284. Bromierung 279. Oxydation zu 1·4-Aminoxyanthrachinon 258, 269. Methylierung der Aminogruppe durch Formaldehyd 288. Phenylierung der Aminogruppe durch Chlorbenzole 292. Überführung in einen Indanthrenfarbstoff 344, 345. Kondensation mit Halogenanthrachinon 364, 365.
- β - — anthrachinon. Chlorierung mit SO_2Cl_2 277. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther 297. Kondensation mit Glycerin zu Benzanthronchinolin 369, — mit Halogenanthrachinonen 364, 365.
- — - β -karbonsäure. Chlorierung mittelst SO_2Cl_2 279.
- Aminoanthrachinonsulfosäuren. Darstellung aus 1·5, 1·8-Anthrachinondisulfosäuren 285. Bromierung 312. — als Komponenten in Lack-Azofarbstoffen 722.
- α - — arylidoanthrachinone. Methylierung mit Dimethylsulfat 320.
- p- — azofarbstoffe aus Acet-p-diaminen resp. p-Nitroaminen 566.
- o- — azotoluol. Kondensation mit β -Naphthol zu Tolunaphthazin 517.
- m-Amidobenzaldehyd als Komponente in Baumwollazofarbstoffen 698.
- Aminobenzenylthio-2·5-aminonaphthol-7-sulfosäure als zweite Komponente in Baumwollazofarbstoffen 695.
- benzimidazol. Kombination Phenylpyrazolon 553.
- o(m)- — benzoessäure, Eugenol-ester 991.
- m(p)- — —. Kondensation mit Gallocyaninfarbstoffen 510.
- o-, m- — — alkaminester 1002 bis 1005.
- p- — — alkaminester 993—1002, 1009—1010.
- p- — — ester (Anästhesin) naphtholsulfosaure Salze 989.
- p- — benzolazo-acet-m-phenylen-(toluylen)diamin. Kombination mit β -Naphthol auf der Faser 737.
- m- — — azo-m-toluidin. Kombination mit β -Naphthol auf der Faser 736—738.
- o- — — sulfosäure. Kombination mit 2·7-Dioxynaphthalin-äthern 706.
- o- — -o-benzoylaminophenolsulfosäure als erste Komponente für nachchromierbare Azofarbstoffe 590.
- o(m)- — benzylalkohol. Darstellung aus Anthranilsäure (m-Nitrobenzoesäure) 149.
- α - — -2-bromanthrachinon. Überführung in Indanthren 341.
- 2- — -4-chlorbenzol-2-sulfosäure. Darstellung aus Chloranilin 97.
- 4- — -2·6-dioxy-pyrimidin. Darstellung aus Cyanessigester und Harnstoff(derivaten) 1139 bis 1145. Methyl-derivate 1147 bis 1149.

- Aminodiphenylamin(sulfosäure). Überführung der Acetylverbindung in ein p-Nitroderivat 125. Sulfurierung 126. Oxydation mit Hydrol auf der Faser 205.
- guanidin. Darstellung aus Nitroguanidin 1236.
- isonitrosodioxypyrimidin. Reduktion 1137—1139.
- o- — kresol. Kombination mit Chromotropsäure 610—619.
- o- — p-kresoläther. Nitrierung des p-Toluolsulfoderivates 106.
- o- — p-kresol-o-sulfosäure. Nitrierung der Acetylverbindung 600.
- m- — malachitgrünfarbstoffe. Diazotierung und Kombination mit Salizylsäure 200, 201.
- α- — -6-methoxyanthrachinon 267.
- α- — -β-methylantrachinon. Chlorierung mit SO₂Cl₂ 278.
1. 5(1.6)- — naphthol. Darstellung aus Naphthol und Natriumamid 173.
1. 7(1.5)-Aminonaphthol. Kombination mit diazot. o-Aminophenolsulfosäure 605, 608, 616.
2. 7- — —. Darstellung aus 2. 7-Naphtholsulfosäure 172.
2. 5- — — -3. 7-disulfosäure. Kombination mit 2 Mol. Diazoverbindung 633.
2. 8- — — -3. 6- —. Kombination mit diazot. Nitro(Acetamino)kresidin(anisidin) 567.
1. 2- — — sulfosäuren. Diazotierung 641—646, 648—650, 654. Acetylierung der Hydroxylgruppe 679. Kombination mit Phenylmethylpyrazolon 663.
1. 5- — — -7-sulfosäure. Darstellung aus Aminonaphthol-2. 7-disulfosäure 174.
1. 8- — — sulfosäuren. Überführung in Phenyl(tolyl)aminonaphtholsulfosäuren 169.
2. 5- — — -7-sulfosäure. Überführung in Phenyl-naphthimidazolderivate, Triazinderivate, Thiazolderivate 188, — in 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäure. Kondensation des N-Acetylderivats mit Formaldehyd 210.
2. 5- — — -7- — Kombination mit m-Aminophenolen 577, 578, — mit diazot. m-Diaminoazo- und -azoxybenzol 688, — mit diazot. Diaminodiphenyläthyl-äther 690, — mit Hydrochinondiaminodiphenyläther 692. Darstellung schwarzer Baumwollazofarbstoffe durch sukzessive Kombination mit 2 Mol. diazot. Aminoazoderivate 683—688.
2. 8-Aminonaphthol-6-sulfosäure. Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid, Nitrobenzolsulfchlorid usw. 175. Kombination mit m-Aminophenolen 577—578. — naphthazin aus Chrysoidin und β-Naphthol 517.
- 2- — -1-naphthylmethansulfosäure. Kombination mit 2. 3-Oxynaphthosäure 730.
- 1-Amino-5-nitroanthrachinon. Bromierung 280.
- o-p- — nitro-p₁-oxydiphenylamin. Überführung der Äthenyl-, Benzenyl- usw.-derivate in Schwefelfarbstoffe 817.
1. 4-Aminoxyanthrachinon. Darstellung aus α-Aminoanthrachinon 258, 269. Sulfurierung 270.
- m- — -o-oxybenzylamin 1241.
- p- — -p₁-oxy(dichlor)diphenylamin. Überführung in einen blauen Schwefelfarbstoff 760 bis 763.
- oxynaphthazenchinon 379.
- oxynaphthoylbenzoesäure 380.
- Kondensation zu Aminoxy-naphthazenchinon 380.
- o- — phenol. Überführung in 5-Nitro-2-aminophenol durch Nitrieren der Äthenylverbindung 133. Kondensation mit Purpurinsulfosäure zu Oxazinfarbstoffen der Anthrachinonreihe 322. Kombination mit Chromotropsäure 610—619, — mit 1. 8-Chlornaphtholsulfosäuren 619—621.
- m- — — als zweite Komponente in nachchromierbaren Azofarbstoffen 578—581. Überführung in braune Schwefelfarbstoffe 820.
- p-Aminophenol. Überführung der Acetverbindung in Aminoacetaminophenolsulfosäure 136, — in o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol 135.
- p- — Vereinigung zu Indophenolen mit (Äthyl)-α-Naphthylaminsulfosäure 763, — mit Phenyl(Tolyl)-α-naphthylamin-sulfosäuren 767, — mit Sulfoaryl-α-naphthylaminsulfosäuren 768, — mit o-Chlormethylanilin 765, — mit o-Acetaminophenol 766, — mit α-Naphthylamin(2-sulfosäure), Äthyl-o-toluidin 764, o-Chlormonomethylanilin 765.
- o-Aminophenol(kresol)sulfosäuren. Nitrierung der Karbonylverbindung 134. Kombination mit Äthyl-α-naphthylamin 623, — mit Dioxy- und Aminoxy-naphthalinen 603—608, mit aliphatischen β-Diketoverbindungen 573.
- p-Aminophenolsulfosäure 1. 4. 2. Darstellung durch Verkochen diazotierter p-Phenylendiaminsulfosäure 133.
- o(p)- — phenyläthersulfosäure. Darstellung durch Sulfurieren von p-Aminophenyläther 94. Kondensation mit Tetralkyldiaminobenzhydrol 193. Kombination mit β-Naphthol 703, 704, 718, — mit Nitro-m-toluyldiamin 716.
- p- — — arsensäure(Atoxyl). Acyl-derivate 1227. Einwirkung von Aldehyden 1230.
- p(m)- — — naphthotriazol-3. 8-disulfosäure als Komponente für Lack-Azofarbstoffe 700.
- o- — — thioglykolsäure 482.
- o- — salizylsäure. Kombination mit Acetessigester 572.
- p- — —. Überführung der Acetylverbindung in Aminoacetaminosalizylsäure 137.
- 8- — theobromin 1146.
- 3- — thionaphthen(karbonsäure) 482.
- o- — -m-xylenol. Kombination mit Chromotropsäure 613.
- p- — xylyl-p₁-oxyphenylamin. Überführung in einen blauen Schwefelfarbstoff 761.
- zimtsäurealkaminester 1007.
- Amylenhydrat. Verbindung mit Chloralhydrat 1129.
- Anetholoxyd 1273.
- Anhydro-p-aminobenzylalkohol als Komponente für rötliche Schwefelfarbstoffe 775.
- formaldehydanilin(toluidin). Addition von Blausäure 399.
- Anilin. Elektrolytische Oxydation zu Chinon 114.

- Anilin-o-sulfosäure. Kombination mit β -Naphtholsulfosäuren zu Lackazofarbstoffen 725.
- o-Anisidin. Nitrierung des Phenylsulfoderivats 104. Azofarbstoff mit 1·5-Naphtholsulfosäure 724.
- Anissäureester. Reduktion zu Anisalkoholäther 146.
- Anisylsafraninon. Überführung in einen violetten Schwefel-farbstoff 781.
- Antimonlaktatdoppelsalze 80. — pentachlorid als Chlorierungsmittel für Indanthren 352.
- Anthrazen. (Elektrolytische) Oxydation zu Anthrachinon 31, 114.
- Anthrazendisulfosäuren. Oxydation zu Anthrachinonsulfosäuren mit Cerdioxyd 151.
- Anthrachinon. Darstellung durch (elektrolytische) Oxydation von Anthrazen 31, 115. Direkte Überführung in Alizarin 237, in 1·4-Diazooxyanthrachinon 252. Oxydation zu Chinizarin 258, — zu Purpurin- $\alpha\beta$ -disulfosäure 261. Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber 230.
- β — Kondensation mit o-Diaminoanthrachinon 349.
- β -aldehyd. Darstellung 307.
- α -Anthrachinondiazoniumsulfat. Oxydation zum Nitramin und Nitrierung 287.
- 1·5- — disulfosäure. Oxydation zu Purpurindisulfosäure mittelst SO_3 260. Überführung in Anthrarufindiaryläther 242.
- 1·5(1·8)- — — durch Sulfurieren von Anthrachinon bei Gegenwart von Hg_2SO_4 230. Ersatz einer Sulfogruppe durch die Amino-(Alkyl-, Arylamino)gruppe 285. Überführung in Anthrarufin und Chrysazindimethyläther 240.
- 1·8- — — Oxydation zu Chinizarin-8-sulfosäure mittelst SO_3 260.
- 1·6(1·7)- — disulfosäuren. Darstellung durch Sulfurieren von α -Anthrachinonmonosulfosäure 233, — aus α -Nitroanthrachinon-6(7)-sulfosäure und Sulfid 232.
- α — (di)nitramin. Nitrierung 287.
- α — sulfosäure(n). Darstellung aus α -Nitroanthrachinonen und Sulfid 231. Sulfurierung zu 1·6(1·7)-Disulfosäure 233. Abspaltung der Sulfogruppe 236. Nitrierung 235. Ersatz der Sulfogruppe durch OH 233, — OCH_3 240, — OC_6H_5 242—244, — $\text{NH}_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_3, \text{NHC}_6\text{H}_5)$ 284. Oxydation zu 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure 263, — zu Alizarin-3·5-disulfosäure 260.
- β -Anthrachinonsulfosäure 230. Überführung in β -Oxyanthrachinonmethyläther 241. Oxydation zu Chinizarin-7-sulfosäure 259.
- Anthrachryson. Überführung in den $\beta\beta$ -Diglykolsäureester durch Chloressigester 264.
- flavinsäure. Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber 235. Chlorierung 272, 274.
- gallotrimethyläther. Darstellung aus 1·3-Dinitro-2-methoxyanthrachinon 265.
- β -Anthramin. Überführung in Anthrazin 340.
- Anthranilodiessigsäure. Überführung in Indigodiessigsäure, 1-Isatinessigsäure, Phenylglyzin-o-karbonsäure 410.
- Anthranilsäure. Elektrolytische Reduktion zu o-Aminobenzylalkohol 149. Überführung in Arylanthranilsäuren 161, — in das Nitril der Phenylglyzin-o-karbonsäure 396, — in Thio- und Arylthiosalizylsäuren 474—476. Kondensation mit Formaldehyd 397, — mit Gallo-cyaninfarbstoffen 512. Kombination mit β -Naphthol(sulfosäure) 730.
- Anthranol. Kondensation mit Aldehyden 306, — mit Glycerin zu Benzanthron 373.
- rufin. Darstellung aus 1·5-Dinitroanthrachinon resp. 1·5-Nitroanthrachinonsulfosäure 253. Chlorierung 273. Nitrierung 268. Überführung in Oxyanthrarufin 268.
- — dimethyläther. Darstellung aus 1·5-Anthrachinondisulfosäure 240, — aus 1·5-Dinitroanthrachinon 266.
- — diphenyl(naphthyl- usw.) äther. Darstellung aus 1·5-Dinitroanthrachinon 243, — aus 1·5-Anthrachinondisulfosäure 242. Sulfurierung 248. Nitrierung 250. Ersatz der Phenolreste durch $\text{NH}_2(\text{NHCH}_3, \text{NHC}_6\text{H}_5)$ 289.
- Anthrazen. Reinigung 227—229. Elektrolytische Oxydation zu Anthrachinonsulfosäure resp. Nitro- und Nitrodioxyanthrachinon 329, Kondensation mit Glycerin zu Benzanthron 374. — farbstoffe. Einleitung 211 bis 226.
- Anthrazin. Darstellung aus β -Anthramin 340.
- Anthrol. Kombination mit diazot. o-Aminophenolen 627.
- Apomorphiniumsalze 1152.
- Aponarcein 1163.
- 2-Arylamino-5-naphthol-7-sulfosäure. Kombination mit diazot. o-Aminophenolen 623.
- Arylanthranilsäure. Darstellung aus Anthranilsäure 161, — aus o-Chlorbenzoesäure 162.
- sulfamide. Nitrierung 104—112.
- Atoxyl = p-Aminophenylarsinsäure.
- Auronalschwarz. Druckverfahren 833.
- Autanverfahren 908.
- p-Azobenzoessäurealkaminester 999.
- Azobenzol. Elektrolytische Reduktion zu Hydrazobenzol resp. Benzidin 115, 117, — zu Benzidin mittelst SO_2 und JH 118.
- farbstoffe. Einleitung 541.
- m- — toluidin als erste Komponente in Baumwolldisazofarbstoffen 688.
- m-Azoxyanilin(toluidin) als erste Komponente in Baumwoll-disazofarbstoffen 688.
- B**ariumoxyd (+ NaOH) als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 414.
- Behensäure. Überführung in Jodbehensäure 963.
- Benzaldehyd. Darstellung Phenylmagnesiumbromid u. Ameisensäureester 157, — aus Toluol 154. Kondensation mit Anthranol 306. Verbindung mit Sulfoxyssäure 51.
- Benzaldoxim. Elektrolytische Reduktion zu Benzylamin 55.
- Benzanthron 372.
- chinolin 369.
- Benzidin. Darstellung auf elektrolytischem Wege 115, 117, — aus Azobenzol und SO_2 118, — als

- Zusatz zu Schwefelfarbstoffschmelzen 805—807, 812, 814 bis 817.
- Benzidin - m - disulfosäure. Darstellung aus Azobenzoldisulfosäure 119. Kombination mit Methylketol, Phenylpyrazolon, Nitro-m-phenylendiamin 554—557. Kondensation mit Gallocyaninfarbstoffen 508.
- sulfondisulfosäure. Kombination mit Phenylmethylpyrazolon 724.
- Benzoessäure(ester) elektrolytische Reduktion zu Benzylalkohol resp. Benzylestern 144—150.
- Benzoessäurealkaminester 1012 bis 1029.
- 1·8-Benzol(toluol)sulfaminonaphtholsulfosäure. Kombination mit diazot. Pikraminsäure 622.
- sulfosaures Natron als Lösungsmittel für Phenole usw. 927.
- Benzonitril aus Dimethylbenzamid 1057.
- Benzoylaminoacetoveratrol. Überführung in Aminoacetobrenzkatechin 1185.
- brenzkatechinäther 1184.
- 1·8- — naphthol-3(4)·6-disulfosäure als Komponente für Lack-Azofarbstoffe 722.
- chinin 1179.
- dihydrochinazolin 1239.
- salizylsäure 949.
- Benzophenon. Kondensation mit Schwefelnatrium und Formaldehyd 1203.
- Benzylalkohol. Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Benzoessäure 144—150. Oxydation zu Benzaldehyd 154.
- amin. Darstellung aus Benzaloxim 55.
- anilinsulfosaure Salze als Lösungsmittel für o-Nitrophenylmilchsäureketon 423, — für fettsaure Farbbasen 841.
- chlorid. Darstellung aus Toluol und SO_2Cl_2 86. Oxydation zu Benzaldehyd 154.
- ester. Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Benzoessäureestern 144—150.
- Benzylidenanilin(naphthylamin). Addition von Blausäure 399.
- anthranilsäure. Addition von Blausäure 400.
- Benzylierung von Oxyzofarbstoffen 564.
- Berberin. Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen 1172.
- Bernsteinsäuresuperoxyd 1232.
- Betain. Isolierung aus Melasse 56.
- Biguanid. Kondensation mit Diäthylmalonitril 1074.
- Birkenholzteer. Umwandlung in ein alkalilösliches Produkt 930.
- Bismarckbraun. Überführung in Schwefelfarbstoffe 819.
- Biuret. Kondensation mit Diäthylmalonestern u. -chloriden 1066.
- Blaseprozeß von Ölen 40.
- Blauholzfarbungen. Erhöhung der Intensität und Herstellung auf Seide und Wolle 845—848.
- Borneol 1326. Äthoxyessigsäureester 935. Borsäureester 938.
- Bornylendiamin 983.
- Brenzkatechin. Darstellung aus o-Aminophenol 128, — saure Alkalisalze 129.
- Bromacetamid. Kondensation mit Formaldehyd 910.
- 4- — alizarin-2-methyläther. Einwirkung von p-Toluidin 315.
- 2- — -1-amino-5-anthrachinon 280.
- α - — anthrachinon. Überführung in α -Oxyanthrachinonphenyläther 243.
- 2- — α -aminoanthrachinon. Darstellung 280.
- cyananthren 375.
- fettsäuren 966—968, 972.
- indigo 428. Reduktion 437.
- isovalerianylharnstoff 1217.
- o- — p-kresol. Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu Dibromdimethylfluoran 204.
- p- — methylamino(methyl)anthrachinon. Einwirkung von p-Toluidin mit nachfolgender Sulfurierung 324, 325.
- 4- — -1-monomethylaminoanthrachinon 281.
- 1·4- — oxyanthrachinon-2-aldehyd 307.
- tannin. Kondensation mit Formaldehyd und Harnstoff 1195.
- violanthren 375.
- Buchenholzteer. Umwandlung in ein alkalilösliches Produkt 928.
- Butylxylo 1304.
- Calciumkarbid als Kondensationsmittel für Phenylglycinderivate 408, — für Pyrimidinderivate 1080, — als Entwässerungsmittel für alkoholische Natronlauge 23.
- Calciumoxyd (+ NaOH) als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 414.
- Camphen. Darstellung aus Pinenhydrochlorid 1309.
- Cantharidinsäure. Jod-Quecksilberverbindung 974.
- Capronsäure beim Blasen von Rizinusöl 40.
- Carvonyhydrat 1285.
- Cellulose. Kondensation mit Formaldehyd 917.
- Chinaldinsäurechlorid. Kondensation mit Chinolinderivaten 531.
- Chinizarin. Darstellung aus α -Oxyanthrachinon 253, — aus Anthrachinon 258. Einwirkung von Reduktionsmitteln und aromatischen Aminosulfo- und -karbonsäuren 318.
- -7-sulfosäure. Darstellung aus Anthrachinon- β -sulfosäure 259.
- α - — Darstellung aus 1·8-Anthrachinondisulfosäure und SO_3 260.
- Chinolinderivate der Anthrachinonreihe 308.
- α -karbonsäuren. Überführung in Chinolinfarbstoffe 530.
- Chinazolin. Darstellung aus Nitrobenzaldehyd 1238.
- jodmethylat 1180.
- Chininester 1178—1180.
- Chinon. Darstellung durch elektrolytische Oxydation von Anilin 114. Addition von Merkaptanen, Rhodanwasserstoff, Xanthogensäure usw. 142—144, — als Ausgangsprodukt für blaue Schwefelfarbstoffe 754.
- imidfarbstoffe. Einleitung 489.
- Chinophthalone 529.
- Chinosol 1200.
- Chloracetamid. Kondensation mit Formaldehyd 910.
- ω -Chloracetanilid 392.
- Chloral. Feste polymere Modifikation 1126—1128. Verbindung mit Amylenhydrat 1129, — mit Acetylsalizylsäure 949.
- hydrat. Mischung mit alkalischen Salzen 1128.
- Chloralkohole der Fettreihe(Chlorhydrine). Darstellung aus Chloracetonen und Einwirkung von aliphatischen Basen 1034 bis 1042.

- 4-Chlor-1-amino-2-methylantrachinon. Überführung in einen blauen Farbstoff 368.
- p- — -o-aminophenol. Kombination mit Chromotropsäure 611 bis 619, — mit 1·8-Chlor-naphtholsulfosäuren 620, 621, mit α -Naphthol-2-sulfosäure 622.
- ϵ - — amylamin 1055.
- anil als Komponente für blaue Schwefelfarbstoffe 752.
- o(p)- — anilin. Nitrierung des Tolylsulfoderivates 105, 108.
- p- — — Sulfurierung 97. Kombination mit R-Säure 707, 725.
- p- — — sulfosäure. Nitrierung der Acetylverbindung und Überführung in o-Amino-p-acetaminophenol-o-sulfosäure 601.
- m- — — -p- — Kombination mit β -Naphthol 705.
- o-Chlor-p-anisidin. Kombination mit R-Säure 706.
- α (β)-Chloranthrachinon. Einwirkung auf Amino(Diamino)-anthrachinone 364—367.
- 1- — anthrachinon-2-aldehyd 807.
- o- — benzaldehyd. Darstellung durch Oxydation von o-Chlortoluol 150.
- o- — benzoessäure. Kondensation mit Phenolen zu Phenyläther-o-karbonsäuren 160. Überführung in Thiosalizylsäure 474.
- m- — (brom)benzoessäure. Elektrolytische Reduktion zu Chlor-(brom)benzylalkohol 148.
- benzol. Einwirkung auf α -Aminoanthrachinone 292.
- o- — benzylidenanilin 400.
- p- — benzylsulfosäure. Überführung in Dichloranilinhomosulfosäure 726.
- chinizarin 276.
- chromotropsäure als Komponente in sauren Azofarbstoffen 566.
- cyananthren 375.
- indanthrene 352.
- indigo 429-436. Reduktion 436.
- isovalerianylharnstoff 1217.
- o- — methylanilin. Indophenol mit p-Aminophenol 765.
- α - — naphthalin als Komponente in grünen Triphenylmethanfarbstoffen 196.
- o-Chlornaphthole. Darstellung aus (α) β -Naphthol 164, 165.
- 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren. Kombination mit o-Aminophenolen 619—621.
- o- — -p-nitranilin. Kombination mit β -Naphthol 704.
- 4- — -2-nitroanisol. Darstellung durch Chlorieren von Dinitroanisol 92.
- nitrobenzole. Chlorierung zu Dichlornitrobenzol 90, — als Komponente für Schwefelfarbstoffe 772.
- Chloroform. Erzeugung aus trocknen Mischungen von Chloralhydrat und alkalischen Salzen 1128.
- o-Chlor-p-phenetidin. Kombination mit R-Säure 706.
- p- — phenol als Komponente für Indophenole 493.
- 3- — — Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu Dichlorfluoran 203.
- p- — -m-phenylendiamin. Nitrierung des Ditoluolsulfoderivates 111.
- (Brom)phthalimid. Darstellung aus Phthalimid und unterchloriger Säure 162.
- o- — -p-toluidinsulfosäure. Kombination mit β -Naphthol- und R-Säure 711, 712.
- violanthren 375.
- xylidine als Komponenten für Lackazofarbstoffe 714.
- Cholsäure. Wismutsalze 1210. Quecksilbersalz 1231.
- Chromotropsäure. Kombination mit diazot. o-Aminophenolen 610—619, — mit Dichloracet-p-phenylendiamin 567.
- Chryszazin. Darstellung aus 1·8-Dinitroanthrachinon resp. 1·8-Nitroanthrachinonsulfosäure 253. Nitrierung 268. Chlorierung, Überführung in Oxychryszazin 268, — in 1·4·8-Trioxyanthrachinon 256—258.
- dimethyläther aus 1·8-Dinitroanthrachinon 266, — aus 1·8-Anthrachinondisulfosäure 240.
- diphenyläther. Darstellung aus 1·8-Dinitroanthrachinon 243. Nitrierung 250. Sulfurierung 249. Ersatz der Phenolreste durch NH_2 , NHCH_3 , NHC_6H_5 290
- Chrysoidin. Kondensation mit β -Naphthol zu Aminonaphthazin 517.
- Citral. Kondensation mit Schwefel-natrium und Formaldehyd 1204, — mit Chloressigester 1291.
- Citralhydrat 1287.
- Citronellidenacetonhydrat 1284.
- Citrylidenacetessigester 1269.
- essigsäure. Umwandlung in Cyclocitrylidenessigsäure 1296.
- malonesterhydrat 1284.
- methoxyacrylsäureester 1291.
- Clavin 1174—1176.
- Codein. Darstellung aus Morphin 1151. Bromalkylate 1156, 1159.
- Coffein. Doppelsalze mit Bariumsalizylat 1131, — mit Alkalimetaphosphaten 1135.
- Copaivabalsam 943—946.
- Cotarnin. Phthalsäure Salze 1168. Eisenchlorid-Doppelsalz 1170.
- Cumarinkarbonsäure 1268, 1272.
- Cyanacetylcyanamid 1149.
- — harnstoff 1150.
- — (di)methylharnstoff. Überführung in Pyrimidinderivate 1147.
- amid. Einwirkung von Cyanessigsäure 1149.
- — natrium als Kondensationsmittel für Veronal 1106, — für Phenylglycin 423.
- anthren 370—72. Bromierung und Chlorierung 375.
- ω - — benzylanthraniolsäure 400.
- essigester. Kondensation mit Harnstoff, sym. Dimethylharnstoff, Acetylharnstoff 1139 bis 1145. Guanylharnstoff 1063. Phenylguanidin 1070.
- — säure. Einwirkung auf Cyanamid und Harnstoffe 1149, 1150, — auf fette und aromatische Aldehyde (Salizylaldehyd) 1267, 1272.
- hydrine aromatischer Aldehyde. Reduktion zu Äthanolaminen 1183.
- Cyanine 532—540.
- ω -Cyanmethylanilin. Verseifung zu Phenylglycin 403.
- o- — phenylthioglykolsäure. Umwandlung in Thionaphthen-derivate 482.
- Cyklocitrylidenalkohole 1279.
- — essigsäure. Darstellung aus Citrylidenessigsäure 1296. Einwirkung von Methylmagnesiumbromid 1293, 1295.
- — essigsäureester. Einwirkung von Magnesiumjodalkylen 1288.
- — methoxyakrylsäureester 1291.
- geraniumsäure 1298.

- D**ehydrothio-*p*-toluidin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit Benzidin 812.
- toluidin(sulfosäure). Nitro-(Amino)benzoylderivat 122, — als Komponente für rötliche Schwefelfarbstoffe 775.
- Denaturierungsmittel 35–39.
- Diäthylacetamid. Bromierung 1120.
- acetonitril 1124.
- acetyldiäthylamid 1122.
- aminoaceton. Überführung in Diäthylaminobutanol durch CH_2MgJ 994.
- C·C** — barbitursäure = Veronal
- bromacetamid (Neuronal) 1120 bis 1125.
- cyanacetamid. Verseifung zu Diäthylmalonamid 1071.
- cyanacetylharnstoff. Verseifung zu Diäthylmalonursäureamid resp. Veronal 1071, 1072.
- cyanessigester. Kondensation mit Guanylharnstoff 1064, — mit Acetylharnstoff 1068, 1080, — mit Phenylguanidin 1070, — mit Guanidin 1076–1078, — mit Harnstoff 1079–1082.
- cyanessigsäure. Überführung in Neuronal 1123.
- diaminobarbitursäure 1075. Überführung in Veronal mit Mineralsäuren 1082, — mit Amylnitrit 1085.
- malonamid. Darstellung 1071, 1118. Einwirkung von Phosgen 1118
- malonaminsäureester. Darstellung 1071, 1114. Kondensation mit Harnstoff, Guanidinen usw. 1070, 1085, — mit Urethanen 1113.
- malondiamid. Kondensation mit Kohlensäureestern 1094, 1095, 1109, — mit Schwefelkohlenstoff 1095.
- malonitril. Guanylharnstoff 1064. Kondensation mit Guanidin, Dicyandiamid usw. 1074, 1087, — mit Harnstoff, Acetylharnstoff 1075.
- CC** — malonsäureester. Kondensation mit Dicyandiamid 1065, — mit Biuret und Allophansäureester 1067, — mit Karboxyldiharnstoff 1117, — mit Phenylguanidin 1104.
- malonsäureureide 1110.
- Diäthylmalonursäureamid. Darstellung 1071. Kondensation zu Veronal 1078.
- CC**·Diäthylmalonylchlorid. Einwirkung von Ammoniak 1118, — von Urethanen 1100. Kondensation mit Thioharnstoff 1062, — mit Guanylharnstoff 1064, — mit Biuret 1066, — mit Allophansäureestern 1068, — mit Phenylguanidin 1070, — mit asym. Dialkylharnstoffen 1110, — mit *p*-Phenetidin 975.
- malonyldiurethan. Darstellung 1100. Überführung in Veronal 1096–1100.
- 1·3 — pyrogalloläther 131.
- thiobarbitursäure. Entschwefelung mit Metallsalzen 1105, — mit Mineralsäuren 1106, — mit organischen Säuren 1107. Einwirkung von Phenylhydrazin 1108.
- triiminobarbitursäuren. Darstellung 1073. Überführung in Veronal mit Mineralsäuren 1082, — mit Amylnitrit 1085, — mit Nitrit 1112.
- 1·2-Diaminonaphthalin-5·7-disulfosäure. Kondensation mit Nitrobenzaldehyd 177.
- 1·2 — -5-naphthol-7-sulfosäure als Komponente in Baumwollazofarbstoffen 698.
- 4·6 — -2·6-dioxypyrimidin. Darstellung aus 4-Aminoisodioxypyrimidin 1137 bis 1139.
- p* — -*p*-diphenyläthylenäther als erste Komponente für Baumwolldisazofarbstoffe 692.
- 2·4 — -1-oxyanthrachinon. Überführung in Leukochinizarin 271.
- 1·4 — -2-bromanthrachinon. Überführung in einen Indanthrenfarbstoff 341.
- -*di-o*-tolylmethan als Komponente für rötliche Schwefelfarbstoffe 774.
- 2·6 — -1-chlorbenzol-4-sulfosäure als Komponente in gelben Wollazofarbstoffen 559.
- 1·2(2·3) — anthrachinon. Kondensation mit *o*-Diketonen 348, — mit Alizarin usw. zu Indanthrenfarbstoffen 347.
- 1·4 — — Darstellung aus α -Aminoanthrachinon 287. Phenylierung der Aminogruppen durch Chlorbenzole 292. Einwirkung von Sulfanilsäure und Reduktionsmitteln 317.
- 1·5(-1·8)-Diaminoanthrachinon. Chlorierung mit SO_2Cl_2 278. Diazotierung und Überführung in das Hydrazinderivat 302, — in Tetraaminoanthrachinon 287. Methylierung mittelst Formaldehyd 288. Überführung in Indanthrenfarbstoffe 345, 353. Kondensation mit Halogenanthrachinonen 367.
- 2·6(2·7) — — Einwirkung von Glycerin 370. Überführung in Indanthrenfarbstoffe 353.
- 1·5 — — -2·6-disulfosäure als erste Komponente in Lack-Azofarbstoffen 723.
- 1·5 — — urethan. Nitrierung 298–300.
- Diaminoanthrarufindisulfosäure 310.
- m* — azobenzol als erste Komponente in Baumwolldisazofarbstoffen 688.
- m-p* — benzoessäurealkaminester 1010.
- 1·3 — -4-chlorbenzol-5-sulfosäure. Darstellung, Tetrazotierung zu Tetrazophenolsulfosäure und Kombination zu nachchromierbaren Disazofarbstoffen 632.
- dinaphthazin 519.
- dinitrodiphenyldisulfid. Darstellung und Überführung in Disazoderivate 798.
- dixylylmethan. Kombination mit 2 Mol. R-Säure 729.
- 1·4 — kresoläther. Kombination mit 2·8-Aminonaphthol-3·6-disulfosäure 568.
- 1·4 — naphthalin. Kondensation mit *p*-Aminophenol zu *p*-Dioxydiphenyl-naphthylendiamin 520.
- 2·4 — oxaltoluid. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 809, 810.
- 2·4 — phenol. Tetrazotierung und Kombination zu nachchromierbaren Disazofarbstoffen 629–631.
- o-p* — — (derivate). Acetylierung der *p*-Aminogruppe 138.
- o·o* — — -*p*-sulfosäure. Monoazoderivate 599.
- o·o* — — sulfosäure. Kombination mit 2 Mol. β -Naphthol 629.
- 2·4 — phenylrhodanid. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 801.

- Dianisidin. Darstellung aus Azobenzol mit SO_2 119.
 — disulfosäure. Darstellung durch Sulfurieren von Dianisidin 120.
- Dianthrachinonimide 363—368.
 Nitrierung und Reduktion 366.
- Dianthrachinonylverbindungen 355.
- Dianthranilsäure. Überführung des Glycins in einen grünen Küpenfarbstoff 437.
- 1·2-(2·1-)Diazonaphtholsulfosäuren. Darstellung aus 1·2-(2·1)-Aminonaphtholsulfosäuren 640—646, 648—650, 654, — aus o-Halogen- und o-Sulfonaphthylaminsulfosäuren 655 bis 659. Nitrierung 647, 653. Sulfurierung 651. Kombination mit Phenylmethylpyrazolon 663—665, — mit Benzol- und Naphthalinderivaten 659—662, 666—672, 676—681.
- 1·4-Diazoxyanthrachinon. Darstellung aus Anthrachinon 252. Überführung in α -Oxyanthrachinon 251.
 — verbindungen. Verkochen bei Gegenwart von Kupfersulfat 128.
- 1·3-Dibrom-2-aminoanthrachinon. Überführung in einen Indanthrenfarbstoff 343, — in einen Flavanthrenfarbstoff 354.
- 2·3- — 1·4-diaminoanthrachinon. Überführung in einen Indanthrenfarbstoff 341.
- 2·4- — 1·5(1·8)-aminoanthrachinonsulfosäure. Darstellung und Umwandlung in blaue Farbstoffe durch p-Toluidin 312.
- Dibromanthraflavinsäure 272.
 — 1·5-dimethyldiaminoanthrachinon. Einwirkung von p-Toluidin mit nachfolgender Sulfurierung 324, 325.
 — dimethylfluoran. Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und o-Brom-p-Kresol 204.
- 2·4- — monomethylaminoanthrachinon 281.
 — 2-oxyanthrachinon 272.
 — (Chlor)pentan aus Piperidin 1055. Einwirkung auf benzoesaures, salizylsaures usw. Natron 1060.
 — safranöl. Schwefelnatriumschmelze 790.
- Dicyandiamidin = Guanylarnstoff.
- Dicyandiamid. Kondensation mit Diäthylmalonsäureestern 1065, — mit Diäthylmalonitril 1074, 1087.
- Dichloracet-p-phenylendiamin. Kombination mit Chromotropsäure 567.
 — o-aminophenol. Kombination mit Chromotropsäure 613, — mit 1·8-Chlornaphtholsulfosäuren 621.
 — aniline als Komponenten für Lack-Azofarbstoffe 714.
 — homosulfosäure. Darstellung und Kombination mit β -Naphthol 726.
- 3·4- — — sulfosäure. Darstellung aus Dichloranilin 97. Kombination mit R-Säure 727, — als Komponente in Lack-Azofarbstoffen 708, 709.
- 1·5- — anthrachinon. Kondensation mit Aminoanthrachinon 264.
 — anthrarufin 273.
 — benzol Einwirkung auf Aminoanthrachinone 292.
- o- — — sulfosäure. Nitrierung 92.
 — chinizarin 276.
- 2·6- — chinon. Einwirkung von Thioverbindungen 142. Ausgangsprodukt für blaue Schwefelfarbstoffe 753.
 — chryszin 274.
 — 2·6(-2·7)-diaminoanthrachinon. Chlorierung mittelst SO_2Cl_2 278.
 — dimethylfluoran. Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und o-Chlor-p-kresol 204.
 — fluoran. Darstellung aus Phthalsäure und 3-Chlorphenol 203.
 — hydrine. Darstellung aus Dichloracetonen und Einwirkung von aliphatischen Basen 1043—1046.
 — hydrochinonthiosulfonsäure 143, — als Komponente in blauen Schwefelfarbstoffen 756 bis 759.
- 2·4- — α -naphthylaminsulfosäure. Diazotierung zu 2-Diazo-4-Chlornaphtholsulfosäure und Kombination mit Dioxynaphthalinen 655.
- 1·2·4- — nitrobenzol aus Parachlornitrobenzol 90.
 — oxyazin. Schwefelnatriumschmelze 790, 796.
- 1·4-Dichlor-2·6-phenylendiamin als zweite Komponente in gelben Azofarbstoffen 561.
- 3·4- — phenol. Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu Tetrachlorfluoran 204.
 — phthalsäure. Kondensation mit Hydrochinon zu Dichlorchinizarin 276.
 — safranöl. Schwefelnatriumschmelze 790.
- p- — toluidin. Kombination mit R-Säure 713.
- Difluordiphenyl 1237.
- Diformylbenzidin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit m-Toluylendiamin 802.
 — p-phenylendiamin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit m-Toluylendiamin 801.
 — m-toluylendiamin. Kondensation mit alkylierten m-Diaminen und m-Aminophenolen zu Akridinfarbstoffen 528. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit p-Phenylendiamin 804.
- 1·5-Dihydrizinanthrachinon 304.
- Diketostearinsäure 82.
- Dimethyldimethylenäther 913.
- Dimethyläthylkarbinolhydrat. Verbindung mit Chloralhydrat 1129.
 — aminoaceton. Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen 1031.
 — (äthyl)-p-aminobenzoesäure. Überführung in braune Schwefelfarbstoffe 823.
 — aminoanthrachinon. Nitrierung 295.
 — — antipyrin 977—981.
 — m-aminophenol. Überführung in braune Schwefelfarbstoffe 821.
- p- — aminobenzaldehyd. Kondensation mit Dimethylanilin und m-Xylol-resp. Naphthalinderivaten 195.
 — — benzhydrylamine 1047—1049.
- o(m)- — — benzoesäure. Alkaminester 1005.
 — — benzophenon. Überführung des Oxims und Hydrazons in Benzhydrylamin 1047—1049.
- 1·5-(1·8) — — phenoxyanthrachinon 290.
 — benzamid. Überführung in Benzonitril 1057.

- Dimethyldiaminoanthrachinon.
Darstellung aus Phenoxyanthrachinonsulfosäure 290. Bromierung 281.
- Dimethyldianthrachinonyl. Darstellung 355. Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Wasserentziehung 356.
- metanilsäure. Kondensation mit Formaldehyd und Dimethylanilin 193.
 - phenylkarbinol 1293, 1295.
 - p-phenylendiamthiosulfonsäure. Kondensation mit Thio(hydro)chinonderivaten zu blauen Schwefelfarbstoffen 752 bis 759.
- 1·3 — pyrogalloläther. Darstellung aus Trimethylpyrogallol- resp. -gallussäure 130.
- pyrogallolkarbaminsäureester 938.
 - o-toluidin als Komponenten für rötliche Schwefelfarbstoffe 773.
- 1·3 — xanthin = Theophyllin.
- o-Dimethoxyanthrachinone. Darstellung aus α -Nitro-2-methoxyanthrachinonen 265.
- 1·5 — 4·8-diphenoxyanthrachinon. Darstellung aus p-Dinitroanthrarufindimethyläther 246.
- α - β -Dinaphthazin. Darstellung aus β -Naphthylamin und Überführung in Diaminonaphthazin 518.
- Dinaphtholmethan. Reduktion zu 1-Methyl-2-naphthol 163.
- Dinatriumcyanamid als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 423, — für Pyrimidin-derivate 1106.
- o-o-Dinitro-p-acetaminophenol. Darstellung aus Acetaminophenol und Reduktion zu o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol 135.
- acetanilid(o-toluidid). Reduktion zu Acetamino-m-phenylen(toluylen)diamin 123.
- 1·3-(2·4)- — 1(2)-aminoanthrachinone. Darstellung durch Nitrieren der Anthrachinonurethane 300.
- 1·5-(1·8)- — anthrachinon. Überführung in Anthrarufin- resp. Chryszazin(diaryläther) 253, 243. Ersatz einer Nitrogruppe durch Phenolreste 246. Überführung in Anthrachinondisulfosäure durch Sulfite 231. Einwirkung von Thioglykolsäure 265.
- 1·6-Dinitroanthrachinon. Auftreten von Isomeren bei der Nitrierung 266. Überführung in 1-Nitro-6-methoxyanthrachinon 266, 267.
- 4·8- — anthrarufin. Darstellung aus Anthrarufin 268.
- — dimethyläther. Überführung in Diphenoxyanthrarufindimethyläther 246.
 - — disulfosäuren. Einwirkung von H_2S resp. Schwefelalkalien 331—337.
 - chlorbenzol. Einwirkung auf Aminoanthrachinone 292.
- 4·5- — chryszazin. Darstellung aus Chryszazin 268.
- Dinitrodibromanthrarufin. Überführung in Alizarinsaphirol 310.
- dinaphthazin 519.
- 1·3- — -2-methoxyanthrachinon. Überführung in Anthragallol-trimethyläther 265.
- 2·4- — -1-methylaminoanthrachinon 295.
- 4·5(4·8) — — Ersatz der NO_2 -Gruppen durch p-Toluidin 326.
- 2·4- — -1-oxyanthrachinon. Überführung in Leuko-chinizarin 271.
- 2·4- — rhodanbenzol. Reduktion zu Diaminodinitrodiphenyldisulfid 799, — zu Diaminorhodanbenzol 800.
- salizylsäure. Überführung in einen schwarzen Schwefelfarbstoff 748.
- Dioform 1350.
- Dioxyalizarinblau. Einwirkung von Formaldehyd 338.
- 1·3- — chinolin als zweite Komponente für Lack-Azofarbstoffe 719.
- diphenyl-p-naphthylendiamin 520.
- 1·5(2·7) — naphthalin. Kombination mit 2·1-Diazo-4-chlor-naphtholsulfosäure 655.
- 1·4- — — Monomethylierung 165.
- 2·6(1·7, 2·7)- — — Kombination mit diazot. o-Aminophenolsulfosäure 603, 604, — mit o-Aminonaphtholsulfosäuren 676. Kombination der Monoalkyl- und Sulfoaryläther mit Diazoverbindungen 706. Als Zusatz zu Schwefelfarbstoffschmelzen 823.
- 1·5- — -3·7-disulfosäure. Kondensation mit Formaldehyd 210.
- 1·8-Dioxynaphthalin-3·6-disulfosäure = Chromotropsäure.
- 1·5- — — -sulfosäure. Kombination mit diazot. o-Aminophenolsulfosäure 607.
- 2·5- — -7-sulfosäure. Überführung in Naphthoxazol-7-sulfosäure 694.
- 3·4- — phenylglyoxim 1186.
- Diphenetidindisulfosäure. Darstellung aus Diphenetidin durch Sulfurieren 120.
- Diphenylamin. Vereinigung mit Formaldehyd und Bisulfit 402.
- Diphenyl-1·3-naphthylendiaminsulfosäure. Darstellung 174. Kondensation mit Nitrosoacetylamindiphenylamin(sulfosäure) 526.
- Dipropyl-p-phenetidin 974.
- o-Dithioanilin als Ausgangsprodukt für Thioindigo 482.
- Dithioglykolsäure. Darstellung aus Chloressigsäure 80.
- 1·4-Di-p-toluido-5-oxyanthrachinonsulfosäure. Sulfurierung 321.
- Ditoluidioanthrachinonsulfoderivate 317.
- Ditoluolsulfon-m-toluyldiamin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 813.
- Diuretin 1130.
- E**gonin. Überführung in Pseudotropin 1176.
- Elektrolytische Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden 32, — von Anthrazen, Anilin usw. 114, — von Anthrazen 229, — von Toluolen zu Benzaldehyden 152—154.
- Reduktion von Oxalsäure und Oxalylanthranilsäure 74, — von aromatischen Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen 112, — bei Gegenwart von Vanadin- und Titanverbindungen 113, 115, — von aromatischen Karbonsäure(estern) zu Alkoholen 144—150, — von Benzaldoxim und Hexamethylen-tetramin 54, — von Nitroguanidin 1236, — von Aminoisonitrosodioxypyrimidin 1139, — von Galloeyanin-farbstoffen 500.

- Empyromform 916.
 Endiminotriazole 1240.
 Erythroxyanthrachinon = α -Oxyanthrachinon.
 Eserinsulfid 1177.
 Essigsaurer Kalk. Trockene Destillation im Kohlensäurestrom 33.
 Essigsäure. Konzentration 64.
 Essigsäureanhydrid. Darstellung 66—70.
 Eukalyptol. Formaldehydverbindung 946.
 Eugenol. Umwandlung in Isoeugenol 1275.
 Eugenolester der Aminobenzoesäuren 991.
- F**ärbeverfahren für nachchromierbare Azofarbstoffe 636—639, — für o-Oxynaphthalinazofarbstoffe 682, — für Indanthrenfarbstoffe 357—360, für Indigo 456.
 Fettsäuren. Öllösliche Salze mit Farbbasen 839. Jodderivate 962—972.
 Flavopurpurin. Bromierung 273.
 Fluoresceinchlorid = Dichlorfluoran 203.
 Fluorheumin 1237.
 Fluorverbindungen. Darstellung aus Diazoverbindungen 1237.
 Formaldehyd. Darstellung aus Methylalkohol resp. Methan oder Äthylen 29, — aus ameisensaurem Zinn 28, — aus Methylalkohol durch elektrolytische Oxydation 33, Vergasung, Autanverfahren 907, 908. Überführung in Thioformaldehyd 909.
 — Einwirkung auf Anthranilsäure 397, — auf p-Nitranilin 124, 733, — auf Chinoliniumsalze (Cyanine) 534, — auf Dimethylanilin + Dimethylanilin-m-sulfosäure 192.
 — Einwirkung auf Alizarinblau 337, — auf Gallocyaninfarbstoffe 501—505, — auf 1:3 Oxy- oder Aminosulfonaphtholderivate 209.
 — Kondensation mit Säureamiden 909—912, — mit Salizylamid 948, — mit Menthol 913, — mit Eukalyptol 946, — mit Holzteer 914—917, — mit Stärke und Cellulose 917, — mit Milchzucker 919.
- Formaldehyd. Kondensation mit Zitronensäure 920, — mit Hippursäure 921, — mit Tannin (Gallussäure) und Harnstoff (Thioharnstoff, Urethan, Formamid) 1190—1197, — mit Ketonen u. Schwefelnatrium 1203, — mit Phenolen 840, 1343, 1347.
 Formaldehyd als Methylierungsmittel bei Aminoanthrachinonen 288, — als Zusatz beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 823.
 — -Jodwismut-Eiweißverbindungen 1214.
 Formaldehydsulfoxylsäure Salze 46—53. Stickstoffhaltige Derivate mit Ammoniak, Anilin usw. 1350.
 Formaldehydhydrosulfidverbindung 41—46.
 Formaldehydhydrosulfid als Zusatz beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 829.
 Formamid. Kondensation mit Formaldehyd 911, — mit o-Nitrobenzaldehyd 1238, — mit Tannin und Formaldehyd 1193.
 Formanilid als Komponente für rötliche Schwefelfarbstoffe 774.
 Formicin 912.
 Formylbenzidin als Komponente rötliche Schwefelfarbstoffe 774.
 Fuchsin. Darstellung farblosersaurer Chlorhydrate 192.
 Fuselöl. Darstellung aus Eiweißspaltungsprodukten (Amidokarbonsäuren) bei der Zuckergärung 24.
- G**allensäure. Verbindungen mit Eiweißkörpern 1226. Wismutsalze 1210. Quecksilbersalze 1231.
 Gallocyaninfarbstoffe 500—513. Elektrolytische Reduktion zu Lenkoderivaten 500, 513. Einwirkung von Formaldehyd 501, — von aromatischen Aminosulfosäuren 505, — von Aminosulfosäuren 510—513.
 Gallussäure. Kondensation mit Formaldehyd u. Harnstoff 1194.
 Glukose. Überführung in α -Methylimidazol 57. Als Zusatz beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 827. Verbindung mit Jodnatrium 974, 1382.
 Glycidsäuren. Darstellung und Umwandlung in Aldehyde 1257—1260.
- Glykolchlorhydrin. Umsetzung mit aromatischen Basen 392.
 Glykolsäure. Darstellung aus Oxalsäure 75, 76.
 Glykokoll. Isolierung als glykokoll-karbonsaures Barium 1221.
 Glyoxylsäure. Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure 74.
 Glycerin. Überführung in Monochlorhydrin 27, 28. Kondensation mit Anthrachinonderivaten zu Benzanthronen 369—375.
 Grignardsche Reaktion. Anwendung zur Darstellung von Alkoxyglykolen 1252, — von Phenol- und Alkoholäthern 1263, — von ein- und mehrwertigen Alkoholen 1265, 1288, 1292, 1294, — auf aromatische Chloride 1329.
 Guajakol. Darstellung aus o-Anisidin 128, — aus Brenzkatechin 1151, — Alkaminester 1050, — Äthoxyessigsäureester 934, — Verbindung mit Eiweiß 931, Überführung in Vanillin 1281.
 Guajakolsulfosäuren 936.
 Guanidin. Kondensation mit Diäthylmalonitril 1074, — mit Diäthylcyanessigestern 1076—1078, mit Diäthylmalonaminsäureestern 1084.
 Guanin 1145.
 Guanylharnstoff. Kondensation mit Alkylmalonsäureestern-Chloriden usw. 1063, 1115. Überführung der Kondensationsprodukte in Veronal 1089.
- H**ämäteine. Chrom- und Eisendoppelsalze mit organischen Säuren 842.
 Hämatoxylin. Einwirkung von Nitrit 843.
 Harnstoff. Darstellung aus Cyanamidsalzen 57. Überführung in Hydrazin 53.
 Harzsäuren. Oxydation 1224.
 Heptylalkohol beim Blasen von Rizinusöl 40.
 Hexachloräthan. Darstellung aus Acetylen 18.
 Hexachloranthraflavinsäure 275.
 Hexamethylentetramin. Elektrolytische Reduktion zu Mono-, Di- und Tri-Methylamin 55.

- Ammoniumderivate 921. Borsäure Salze 922. Silbernitratverbindung, kolloidale Lösung mit Albumosen 1245.
- Hexaoxyanthrachinon. Darstellung aus Alizarinbordeaux 258.
- Hippursäure. Kondensation mit Formaldehyd 921.
- Hippursäurechlorid. Einwirkung auf Veratrol + $AlCl_3$ 1184.
- Holzteer. Kondensation mit Formaldehyd 914—917 (vergl. auch Buchen- und Birkenholzteer).
- Homonarcein. Alkylierung 1164 bis 1168.
- Hydrazin. Darstellung aus Harnstoff 53.
- Hydrazine der Anthrachinonreihe 301.
- Hydrazobenzol (-toluol, -anisol). Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol usw. 112.
- Hydride von Alkali- und Erdalkalimetallen als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 405
- Hydrochinon. Darstellung aus p-Aminophenol 128. Kondensation mit Dichlorphthalsäure zu Dichlorchinizarin 276.
- Hydrochinon-p-p-diaminodiphenyläther als erste Komponente in Baumwolldisazofarbstoffen 692.
- Hydrochinonmerkaptan 144. Benzoylderivat 143.
- Hydrochinonthiosulfonsäuren. Darstellung 142, — als Komponenten in blauen Schwefelfarbstoffen 756.
- Hydrochinonxanthogenat 143.
- Hydrosulfit. Entstehung aus Bisulfit und Ameisensäure 95. Verbindung mit Aldehyden 41—46, — mit Aceton 43.
- Hydroxylamin. Einwirkung auf Dinitrobenzol usw. 95.
- Hydroxylaminmandelsäure. Darstellung aus o-Nitromandelsäure und Überführung in Isatin 427.
- I**ndanthrenfarbstoffe 341—353. Darstellung aus o-Bromaminoanthrachinonen 341, — aus α -Aminoanthrachinonen 344, — durch Kondensation von Diaminoanthrachinonen mit o-Dioxyanthrachinonen 346, mit o-Diketonen 348. Einwirkung von Formaldehyd 350. Chlorierung mit SO_2Cl_2 oder $SOCl_2$ 351, 352.
- Indigkarmin (Indigodisulfosäure). Darstellung 440. Überführung in Indigo 425. — küpe I, II 384.
- Indigo. Einleitung 381. Darstellung aus Indigkarmin 425, — aus α -Isatinanilid 426. Bromierung und Chlorierung zu Brom- und Chlorindigo 428 bis 437. — Reinigung des natürlichen 441, des synthetischen 442. Natriumverbindung 442. Herstellung fein verteilter Pasten 444—447. — Sulfurierung 440. Reduktion mit Hydrosulfitketonpräparaten 451. Färbeverfahren 456 bis 458. Druckverfahren 458 bis 468. — diessigsäure aus Anthranilodiessigsäure 410.
- Indigweiß. Darstellung durch Einwirkung von Indoxyl auf Indigo 452. Chlorierung 429, 432, — als Reduktionsmittel für Halogenindigo 436. — — alkalipräparate 448—451, 453—455, 1366.
- Indophenole. Einleitung 489. — aus p-Chlorphenol 493, — aus Arylsulfo-p-phenyldiamin 494, — aus Acet-p-phenyldiamin 496, — aus p-Phenyldiamin und Phenol 497, 498, — aus p-Phenyldiaminsulfosäure und Phenol 499. Darstellung aus Nitrosophenolen, Chlorchinonimiden und Phenolen 499. — phenol aus p-Aminophenol und α -Naphthylaminderivaten 763, 767, — aus p-Aminophenol und α -Naphthylphenyl(tolyl)sulfamid 769, — aus p-Diaminen und α -Naphthol 769, — aus p-Phenyldiamin und Acetoaminophenol 766, — aus p-Aminophenol und Phenyl(Tolyl)- α -naphthylaminsulfosäuren 767. — phenole. Überführung in blaue und grüne Schwefelfarbstoffe 759—771.
- Indoxyl. Darstellung aus Phenylglycin(derivaten) 406, 1363. Kondensation mit Oxyhydrochinon 438.
- Isatin. Darstellung aus o-Nitromandelsäure 427. Kondensation mit Oxythionaphthen 485, 487. α - — anilid. Überführung in Indigo 425. Kondensation mit Oxythionaphthen 487.
- Isatinessigsäure. Überführung in Phenylglycin-o-karbonsäure 410. Kondensation mit Oxythionaphthen 485.
- Isoborneol(ester). Darstellung und Oxydation zu Kampfer 1313.
- Isobutylen. Kondensation mit Xylol und $AlCl_3$ 1304. — chinophthalone 529. — eugenol. Darstellung aus Eugenol 1275. Oxydation zu Vanillin 1281. — form 890, 962. — phoronkarbonsäureester. Überführung in Cyklogeraniumsäure 1298. — rosindulinfarbstoffe. Einwirkung von aromatischen Aminen 523. — safroloxyd 1273. — valeriansäure. Überführung in Brom(Chlor)isovalerianylharnstoff 1217. — — benzylester 1215.
- J**odacetamid. Kondensation mit Formaldehyd 910. — behensäure 962—971. — fettsäuren 962—972. — methyl. Darstellung aus Dimethylsulfat 17.
- 1- — 2-methylantrachinon. Überführung in Dimethyldianthrachinonyl 355.
- p-Jodoanisol(phenetol) 960.
- Jodoxychinolinsulfosäure 1201. — wismuteiweißpräparate 1213.
- Jonon 1285, 1287, 1288, 1290.
- K**ampfer. Darstellung durch Oxydation von Isoborneol und Borneol 1330—1338. Reinigung mit Schwefelsäure 1338. — säureester 1339—1342.
- Kamphosal 1342.
- Karbonyldiharnstoff. Kondensation mit Diäthylmalonsäureester 1117.
- Ketonöle. Darstellung aus fettsauren Salzen 35.
- o(p)-Kresol Oxydation des Benzol(Toluol)sulfoester zu o(p)-Oxy-

- benzaldehyd 154, — der Alkalisalze zu Salizylsäure 158.
- o - Kresol - p - sulfosäure. Überführung in o-Chlor-p-Nitro-kresol 132.
- Kreosot. Äthoxyessigsäureester 934.
- Kresotinsäuren als zweite Komponenten in nachchromierbaren Azofarbstoffen 585.
- Kupfer(salze) als Zusatz bei der Darstellung von Schwefelfarbstoffen 778, 783, 784—790, als Mittel zur Erhöhung der Lichtechtheit von Färbungen 850.
- Lecithin.** Isolierung aus Keimen 1219. Spaltung in Cholin 1222.
- Leder. Färben mit Schwefelfarbstoffen 827.
- Leinöl. Blaseprozeß 41.
- Leukochinizarine. Darstellung 271.
- Linalool. Überführung in Nerol 1300, 1303.
- Linalylacetat 1264.
- Litholrot 735.
- Magnesiumnitrid** als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 407.
- Malonsäure. Entstehung bei der Oxydation von Harzsäuren 1225. Kondensation mit fetten und aromatischen Aldehyden 1267.
- Malonylguanidin. Äthylierung 1112.
- Mandelsäurenitril. Reduktion 1183.
- Menthol. Kondensation mit Dichlormethyläther 913. Äthoxyessigsäureester 935. Salizylsäureester 959. Alkaminester 1051.
- Menthon. Darstellung aus Menthol durch elektrolytische Oxydation 32.
- Methionsäurechlorid. Darstellung 20.
- Methoxy(Äthoxy)chinolin(chinaldin). Verarbeitung auf Cyaninfarbstoffe 533.
- 1- — 4-phenoxyanthrachinon. Darstellung aus Nitromethoxyanthrachinon 246.
- Methyläthyltrichloramidin 99. — alkohol. Reinigung 22.
- 1 · 4- — aminoxyanthrachinon-5-sulfosäure. Darstellung aus 1 · 5-Methylaminoanthrachinonsulfosäure 269. Oxydation zu 1 · 4-Methylaminooxyanthrachinon-5-sulfosäure 269.
- 1 · 4-Methylaminoxyanthrachinon-6-sulfosäure. Einwirkung von p-Toluidin 329.
- β - — anthrachinon. Umwandlung in einen gelben Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Schwefel 359. Überführung in Anthrachinonaldehyd 307.
- Methylencitrylsalizyl(kresotin)säure 955—959.
- dianthranilsäure. Einwirkung von Bisulfit (und Cyankalium) 401.
- Methylendiresorzin. Überführung in braune Schwefelfarbstoffe 822.
- -di-p-toluidin. Einwirkung von Bisulfit (und Cyankalium) 401.
- hippursäure 921.
- α -Methylimidazol. Darstellung aus Glukose 57.
- 1- — 2-naphthol. Darstellung aus Dinaphtholmethan 163.
- propylacetamid 1120.
- 3- — xanthin. Einwirkung von Glykolchlorhydrin 1136.
- Milchsäure. Reinigung 76—79. Antimonpopsalze 80. Als Zusatz beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 826.
- zucker. Kondensation mit Formaldehyd 919.
- Mineralöle, schwefelhaltige. Darstellung und Reinigung von Sulfosäuren (und Sulfonen) 1202—1205.
- Monoäthylamino - m - oxybenzoylbenzoesäure. Darstellung aus Phthalimid und Monoäthyl-m-aminophenol 202.
- Monochlor- β -aminoanthrachinon 277.
- anthrarufin 273.
- essigsäure. Darstellung aus Essigsäure und SO_2Cl_2 71, 87. Einwirkung von Sulfiten 71. Überführung in Thio- und Dithioglykolsäure 81. Einwirkung auf Oxyanthrachinone 263.
- hydrin. Darstellung aus Glycerin 27, 28. Einwirkung auf Organomagnesiumverbindungen 1265.
- Monomethyl(äthyl)-m-toluyldiamin als Komponente für Safraninone der Fettreihe 514.
- aminoanthrachinon. Darstellung aus α -Oxyanthrachinonphenyläther 289, — aus α -Anthrachinonsulfosäure 284, — aus α -Aminoanthrachinon u. Formaldehyd 288. Nitrierung 294, 295. Bromierung u. Chlorierung 280.
- Monomethylanilin. Trennung von Anilin und Dimethylanilin 395.
- 1 · 4-dioxynaphthalin. Darstellung aus Dioxynaphthalin 165. Als zweite Komponente in sauren Azofarbstoffen 562.
- Morphin. Methylierung zu Codein mit Nitrosomethylharnstoff 1151. Bromalkylate 1153 bis 1155. Acetyl- und Benzoylderivate 1159.
- Mutterkornalkaloide 1174—1176.
- α - (β -)Naphthalinsulfosäure als Komponente in grünen Triphenylmethanfarbstoffen 196.
- sulfosaures Natron als Lösungsmittel für Phenole 927.
- Naphthanthrachinon. Kondensation mit Glyzerin 376.
- Naphthazarin. Kondensation mit aromatischen Aminosulfosäuren 378. Oxydation zu Naphthopurpurin.
- Naphtensäuren. Trockene Destillation der Kalksalze 38. Reinigung mit Permanganat 84.
- 1 · 2-Naphthimidazol-5-oxy-7-sulfosäure als Komponente in Baumwollazofarbstoffen 696.
- β -Naphthochinon. Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen 348.
- Naphthochinoline(chinaldine). Überführung in Cyaninfarbstoffe 540.
- chinophthalon 530.
- α -Naphthol. Chlorierung zu 2-Chlor- α -naphthol 164. Überführung in 1 · 5-Aminonaphthol 173.
- β - — Chlorierung zu 1-Chlor- β -Naphthol 165. Überführung in 1 · 6-Aminonaphthol 173.
- α - — 2-sulfosäure als Komponente in Benzidindisazofarbstoffen 628. Kombination mit diazot. o-Aminophenolen 621.
- α - — 3-sulfosäure. Kondensation mit Formaldehyd 209.
- α - — 5-sulfosäure. Lack-Azofarbstoffe mit o-Anisidin und o-Toluidin 724.

- α -Naphthol-8-sulfosäure. Überführung in 1-8-Aminonaphthol 172.
- β — -7- — Überführung in 2-7-Aminonaphthol 172.
- α — -4·8-disulfosäure als Komponente in Lack-Azofarbstoffen 728.
- β — -disulfosäure R. Als Komponente in grünen Triphenylmethanfarbstoffen 196.
- β — -3·7- — als Komponente für Lack-Azofarbstoffe 729.
- Naphthopurpurin 379.
- 1·2-Naphthoxazol-5-oxy-7-sulfosäure als Komponente für Baumwollazofarbstoffe 694.
- α -Naphthylamin. Diazotierung bei Gegenwart von Azobenzol 128. Nitrierung des Toluolsulfoderivats 106
- β — Oxydation zu Dinaphthazin 518. Nitrierung des Toluolsulfoderivats 108, 109.
- bordeaux, leicht ätzbares 735.
- α — -2·4-(2·5-, 2·4·6-)di- und -trisulfosäuren. Diazotierung zu Diazonaphtholsulfosäuren 656—659.
- β — -3·6-disulfosäure. Kombination mit R-Säure 720, 734.
- β — -4·8- — C. als erste Komponente in Baumwollpolyazofarbstoffen 683.
- α — -3-sulfosäure. Kondensation mit Formaldehyd 209.
- α — -8-sulfosäuren. Überführung in 1-8-Phenyl(tolyl)naphthylaminsulfosäuren 167, 168.
- α — -3·6·8-trisulfosäure. Überführung in Diaryl-1·3-diaminonaphthalin - 6·8-disulfosäure 174.
- β — -3·6·8- — Darstellung aus 1·Nitronaphthalin-3·6·8-trisulfosäure.
- Narcein. Überführung in Apocnarcein 1163. Alkylierung 1164—1168.
- Narkotin. Acetylierung 1161. — sulfosäure 1162.
- Natrium (+ NaOH) als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 416—419.
- acetanilid als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 421.
- amid (resp. Natrium + NH₃). Einwirkung auf Naphthalinderivate 172, — als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 409, — für Pyrimidinderivate (Veronal) 1076, 1079, 1140.
- Natriumblei als Kondensationsmittel für Phenylglycin 404.
- alkoholat. Darstellung aus alkoholischer Natronlauge und Calciumkarbid 23.
- oxyd (+ NaOH) als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 415.
- phenylurethan als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 422.
- wasserstoff als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 406.
- Neuronal 1120—1125.
- p-Nitranilin. Kondensation mit CH₂O 124, 733.
- o-Nitranilin. Kombination mit β -Naphthol 732.
- p- — -o-karbonsäure. Kombination mit R-Säure 733.
- Nitride der Alkali- und Erdalkalimetalle als Kondensationsmittel für Phenylglycin(derivate) 406.
- Nitrierung aromatischer Arylsulfamide 104—112.
- Nitrile. Überführung in Alkoxyglykole 1254. Darstellung aus aromatischen Aminen, Formaldehyd und Cyankalium 393—403.
- Nitroacetobrenzkatechin 1189.
- — p-phenylendiamin. Kombination mit Aminonaphtholsulfosäuren 568.
- o- — — piperon. Überführung in Nitroacetobrenzkatechin 1189.
- äthenyl-o-phenylendiamin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 815.
- β — alizarin 230.
- α — — Überführung in Alizarin- α -sulfosäure durch Sulfit 232.
- 6- — -2-amino-4-acetaminophenol. Darstellung aus p-Acetaminophenol 135. Kombination mit Dioxy- und Aminoxy-naphthalinsulfosäuren 585—587.
- 4- — -2- — -6-acetaminophenol. Darstellung aus Acetpikraminsäure 135.
- o- — $\alpha(\beta)$ - — anthrachinone. Darstellung aus Anthrachinonurethanen 298.
- 1- — -5- — anthrachinon. Überführung in 1-Phenoxy-5-aminoanthrachinon 246.
- Nitroaminobenzoessäurealkaminester 1011.
- — -p-Kresolsulfosäure. Kombination mit β -Naphthol 600.
- 4- — -2- — phenol(sulfosäure). Reduktion der Azoderivate zu nachchromierbaren o-Oxy-p-aminoazofarbstoffen 595—598. Kombination mit Chromotropsäure 614—617, — mit Äthyl- α -naphthylamin 625.
- 5- — -2- — phenol. Darstellung durch Nitrieren von Äthenyl-o-aminophenol 133. Kombination mit Chromotropsäure 614, — mit Aminonaphtholsulfosäuren 593, 594.
- 6- — -2- — phenol-p-sulfo(karbonsäure). Darstellung durch Nitrieren der Karbonyl-o-aminophenolsulfosäure 134. Kombination mit β -Oxynaphthoesäure 570, 571.
- o-Nitroanisol. Chlorierung zu 4-Chlor-2-nitroanisol 92.
- α — anthrachinone aus Anthracen 229. Ersatz der Nitrogruppe durch OH, OCH₃, OC₆H₅ 242, — durch SO₃H mittelst Sulfit 231.
- α — anthrachinon-5(6, 7, 8)-sulfosäuren. Darstellung durch Nitrieren von Anthrachinon- α -sulfosäure 235. Überführung in α -Nitroanthrachinon 236, — in Anthrarufin und Chryszin 253, — in Anthrachinondisulfosäuren mittelst Sulfit 232.
- o- — benzaldehyd. Darstellung durch Oxydation von o-Nitrotoluol 150—153. Kondensation mit Formamid 1238.
- m- — — Kondensation mit 1-2-Diamidonaphthalin-5-7-disulfosäure 177.
- 5- — — -2-sulfosäure. Darstellung aus 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd 158. Verwendung zur Darstellung grüner Triphenylmethanfarbstoffe 199—201.
- benzidin. Kombination mit Salizylsäure und α -Naphthol-2-sulfosäure 628.
- o- — benzoessäure aus o-Nitrotoluol 152.
- p- — — alkaminester 995.
- Nitrobenzol als Komponente für graublau Schwefelfarbstoffe 772.
- — sulfochlorid. Einwirkung auf Aminonaphtholsulfosäure, 175.

- m(p) - Nitro(acetamino)benzoylchlorid. Einwirkung auf Dehydrothiotoluidin, Primulin 121. — auf Aminonaphtholsulfosäuren 175.
- 5- — 4-chlor-o-aminophenol als Komponente in nachchromierbaren Azofarbstoffen 602.
- m- — p- — anilin. Kombination mit R-Säure 713.
- 5- — 2- — benzaldehyd. Überführung in Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure durch Sulfit 158.
- p- — chlorbenzol. Einwirkung auf Aminoanthrachinone 292.
- p- — o- — o-kresol. Darstellung aus o-Kresol 132.
- o-p- — derivate aromatischer Basen durch Nitrierung der Arylsulfoderivate 104—112.
- Nitro-o-diazonaphtholsulfosäuren. Darstellung durch Nitrieren von Diazonaphtholsulfosäuren 647, 653.
- dioxyanthrachinon 229.
- di(tetra)chloranthrachinone 230.
- guanidin. Elektrolytische Reduktion zu Aminoguanidin 1236.
- 1- — 4-aminokresoläther. Kombination mit 2.8-Aminonaphthol-3.6-disulfosäure 567.
- kresolsulfosäure aus Nitroacetyl-p-toluidin-o-sulfosäure 601.
- o- — mandelsäure. Überführung in (Anhydro)-Hydroxylaminmandelsäure und Isatin 427.
- methoxyanthrachinone. Darstellung aus Dinitroanthrachinonen 266. Überführung des 1.2-Derivats in Alizarindimethyläther 265.
- 1.4- — methylaminoanthrachinon 294. Einwirkung von p-Toluidin 326.
- naphthalin als Komponente für graublau Schwebefarbstoffe 772.
- p- — oxyanthrachinone. Darstellung durch Nitrierung von α -Oxyanthrachinonen 268. Überführung des Methyläthers in 4-Phenoxy-1-methoxyanthrachinon 246.
- o- — phenol. Trennung von p-Nitrophenol 927. Kombination mit Diazosäuren 577. — als Komponente für Lack-Azofarbstoffe 702. Überführung der Azoderivate in schwarze Schwefelfarbstoffe 748.
- p- Nitrophenol. Überführung in schwarze Schwefelfarbstoffe 750.
- -m-phenylendiamin(sulfosäure) als zweite Komponente in gelben Azofarbstoffen 557, — in Lack-Azofarbstoffen 715 bis 718.
- o- — phenylmilchsäureketon. Kondensation mit Oxyhydrochinon 439. Lösen in benzylanilinsulfosauren Salzen 423.
- Nitrosoacetylamindiphenylamin(sulfosäure). Darstellung 125. Kondensation mit Diphenyl(tolyl)-1.3-naphthylendiaminsulfosäure 526.
- methylharnstoff als Methylierungsmittel 1151.
- Nitrosophenol. Vereinigung mit Phenolen zu Indophenolen 499. Überführung in schwarze Schwefelfarbstoffe 750.
- m-Nitro-p-toluidin. Kombination mit β -Naphthol 725.
- 4- — 2-toluidin. Kombination mit R-Säure 733.
- o(p)- — p(o)toluidin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe zusammen mit Benzidin 816.
- o- — toluol. Reinigung 87. Quecksilberverbindung 88. Oxydation o-Nitrobenzaldehyd 150 bis 153.
- — sulfosäure als Komponente für rötliche Schwefelfarbstoffe 755.
- -m-tolylendiamin als zweite Komponente für Lack-Azofarbstoffe 716.
- urethane der Anthrachinonreihe 297.
- xylidine als Komponenten für Lack-Azofarbstoffe 713, 714.
- zimtsäurealkaminester 1007.
- Novocain 997.
- Ö**nanthol beim Blasen von Rizinusöl 40.
- Oxäthylanilin (o-Karbonsäure). Darstellung 391. Überführung in Indoxyl 411.
- Oxalsäure. Darstellung aus Zucker 71, — aus Formiaten 72. Reduktion zu Glyoxylsäure 74.
- Oxanthranol. Kondensation mit Aldehyden 306, — mit Glycerin 373.
- Oxazinfarbstoffe der Anthrachinonreihe 321.
- Oxylizarinblau. Einwirkung von Formaldehyd 338.
- Oxyanthrarufin 268, 1361.
- 1.4-Oxyaminoanthrachinon. Diazotierung und Überführung in das Hydrazinderivat 302.
- α -Oxyanthrachinon. Darstellung aus α -Anthrachinonsulfosäure 238, — aus 1.4-Aminoxyanthrachinon 251. Überführung in ein Kondensationsprodukt durch Erhitzen KOH 239, — in Chinizarin 253. p-Nitrierung 268.
- β -Oxyanthrachinon. Überführung in den Glykolsäureester durch Chloressigsäure 264. Bromierung und Chlorierung 272.
- α -(β)Oxyanthrachinonmethyläther. Darstellung aus α -(β)-Anthrachinonsulfosäure 241.
- α -Oxyanthrachinonphenyläther. Darstellung aus α -Anthrachinonsulfosäure resp. α -Nitroanthrachinon 242, — aus α -Bromanthrachinon 243. Sulfurierung 248. Überführung in Methyl-, Phenyl- usw. aminoanthrachinon 289.
- 1-Oxyanthrachinon-5-sulfosäure 263.
- Oxyazobenzol. Überführung in schwarze Schwefelfarbstoffe 750.
- Oxyazofarbstoffe. Alkylierung der OH-Gruppe mit Dimethylsulfat, Benzylchlorid usw. 564.
- o-(p)-Oxybenzaldehyd. Darstellung aus o-, p)-Kresol 154.
- m-(p)-Oxybenzoesäure. Elektrolytische Reduktion zu Oxybenzylalkohol 149.
- Oxychinizarin grün (Sulfosäuren) 327, 329.
- o-Oxychinolin. Salze und Sulfosäure 1199.
- ^mOxychryszin 268, 1361.
- p-Oxydiphenylamin. Gemeinsame Oxydation mit Tetramethyldiaminobenzhydrol auf der Faser 208.
- m-Oxydiphenylamin als zweite Komponente in nachchromierbaren Azofarbstoffen 577, 681.
- Oxyhydrochinon. Kondensation mit Indoxyl 438, — mit o-Nitrophenylmilchsäureketon 439.
- o-Oxynaphthalinazofarbstoffe aus o-Diazonaphtholen 681.

- β -Oxynaphthoe(sulfo)säure (216°). Kombination mit diazot. Nitroaminophenolsulfo(Karbon)säure 570, 571, — als Komponente für Lack-Azofarbstoffe 730, 731.
- Oxynaphthoylbenzoesäure. Reduktion der Azoderivate 380.
- Oxyphenylrosinduline. Darstellung 520—523. Überführung in rotviolette Schwefelfarbstoffe 797.
- 3-Oxythionaphthen(-karbonsäure). Darstellung aus Phenylthioglykol-o-Karbonsäure 480—481, — aus 3-Aminothionaphthen 482. Oxydation zu Thioindigo (auf der Faser) 483. Kondensation mit Isatin(essigsäure) 485, — mit Isatinanilid und α -Thioisatin 487, 488.
- Ozon. Einwirkung auf Isoeugenol-safrol usw. 1281.
- P**apier. Färben mit Schwefelfarbstoffen 830.
- Pepton. Überführung in karbon-saure Salze 1222.
- Petroleum. Oxydation mit Kupferoxydasbest 30, 31.
- Petroleumdestillate. Überführung in braune Farbstoffe durch Nitrierung 838.
- Phenanthrenchinon. Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen 348.
- p-Phenetidin. Nitrierung des p-Toluolsulfoderivates 108, 109.
- Phenol. Kondensation mit Formaldehyd 1343.
- Phenolalkohole. Überführung in harzartige Substanzen durch Erhitzen 1345.
- Phenosafranol. Überführung in einen violetten Schwefelfarbstoff 782, 783.
- Phenosafraninon. Überführung in violette Schwefelfarbstoffe 777.
- 1-Phenoxy-5-aminoanthrachinon. Darstellung aus 1-Nitro-5-aminoanthrachinon 246. Sulfurierung 249.
- Phenoxy-5-(6)-anthrachinonsulfosäure. Darstellung aus α -Nitroanthrachinon 516, — sulfosäure 245. Überführung in Dimethyldiaminoanthrachinon 290.
- 1-Phenoxy-5-dimethylaminoanthrachinon. Darstellung aus Nitrodime-thylaminoanthrachinon 248.
- 1-Phenoxy-5-phenylaminoanthrachinonäther. Sulfurierung 249.
- Phenylacetaldehyd. Darstellung aus Benzylmagnesiumchlorid und Ameisensäureester 157.
- Phenyläther-o-karbonsäuren. Darstellung aus Phenolen und o-Chlorbenzoesäure 159.
- Phenyläthylalkohol 1265. Darstellung aus Phenyllessigsäure-ester 1262.
- 1-8-Phenyl(tolyl)aminonaphtholsulfosäuren. Darstellung aus 1-8-Aminonaphtholsulfosäuren 169. Kombination mit Diazoverbindungen 569.
- p-Phenylamino-p-oxydiphenylamin. Überführung in blaue Schwefelfarbstoffe 759—761.
- Phenylanilidoacetonitril 399.
- m-Phenylendiamin. Nitrierung der Toluolsulfoderivate 111. Überführung in Schwefelfarbstoffe in Mischung mit m-Toluylendiamin 819, — mit Methylendiresorzin 822.
- p-Phenylendiamin. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit Diformyl-m-toluylendiamin 804.
- m-Phenylendiamindisulfosäure. Überführung der Tetrazoverbindung in Tetrazophenolmonosulfosäure 139.
- p-Phenylendiaminsulfosäure. Diazotieren und Verkochen zu Aminophenolsulfosäure 133. Gemeinsame Oxydation mit Phenol zu Indophenolsulfosäure 499.
- Phenylglycin. Darstellung aus Anilin (resp. Nitrobenzol) und Chloressigsäure 388—391, — aus Anilin, Formaldehyd und Cyankalium 393, — aus Phenylaminoacetonitril 403.
- Phenylglycin(derivate). Überführung in Indoxyl 404—423, 1363.
- Phenylglycinamylester 387.
- Phenylglycin-o-karbonsäure. Darstellung aus Oxalylanthranilsäure 75, — aus Isatinessigsäure 410.
- Phenylguanidin. Kondensation mit Diäthylmalonsäurederivaten 1070, 1104.
- Phenylhydantoin. Überführung in Indoxyl 404—408.
- Phenylhydrazin. Einwirkung von oxymethylensulfosäurem Natrium und Cyankalium 394.
- Phenylisorosindulin. Einwirkung von Aminen 525.
- Phenyl-naphthimidazol-derivate. Darstellung 177—181.
- 1-8-Phenyl(tolyl)naphthylaminsulfosäure. Darstellung aus 1-8-Naphthylaminsulfosäure 167, 168. Indophenole mit p-Aminophenol 767. Kombination mit o-Aminophenolen 624, 627.
- Phenylpyrazolon. Als Komponente in gelben Azofarbstoffen 553 bis 557. Kombination mit o-Diazo(nitro)naphtholsulfosäuren 663 bis 665.
- Phenylpyrazolon-derivate (pharmazeutische) 976—981.
- Phenylpyrazolonkarbon(sulfo)säure. Kombination mit diazot. Xylidinsulfosäure 558.
- Phenyl(Tolyl)sulfo-p-phenylendiamin. Gemeinsame Oxydation mit Phenolen zu Indophenolen 494.
- Phenylthioglykol-o-karbonsäure. Darstellung aus Anthranilsäure 475, 476, — aus Thio-salizylsäure 477. Kondensation zu Thionaphthenderivaten mit konz. Schwefelsäure 478, — mit Alkalien 480, — durch Erhitzen auf höhere Temperatur 481.
- Phenylthioglykolsulfosäure. Überführung in einen Thionaphthenfarbstoff 479.
- Phthalimid. Kondensation mit Äthyl-m-aminophenol 202. Überführung in Chlor(Brom)-phthalimid 162.
- Phytin. Isolierung aus Pflanzensamen 1233.
- Pikraminsäure. Partielle Reduktion der Acetverbindung zu Nitroacetdiaminophenol 135. Kombination mit Benzol(Toluol)sulfaminonaphtholsulfosäure 622.
- Pikrinsäure. Darstellung aus Phenol 131.
- Pinenhydrochlorid. Darstellung aus Pinen 1305—1309. Überführung in Camphen 1309 bis 1313.

- Piperidin. Aufspaltung zu Chloramylamin und Dibrompentan 1055.
- Piperonal (Heliotropin). Darstellung aus Isosafrol 1281. Überführung in Protokatechualdehyd 1276. Kondensation mit Nitromethan 1189.
- Primulin. Nitro- resp. Aminobenzoylderivat 122.
- Propionaldehyd. Darstellung aus Äthylmagnesiumjodid und Ameisensäureester 157.
- Protokatechualdehyd. Darstellung aus Heliotropin 1276.
- Protokatechualdehydcyanhydrin. Reduktion 1183.
- Pseudocyclocitral. Kondensation mit Aceton 1207.
- Pseudojonon. Darstellung 1285. Einwirkung von Dimethylsulfat 1282. Überführung in Pseudojononhydrat 1283.
- Pseudojononhydrat 1283, 1286, 1288.
- Pseudotropin aus Ecgonin 1176.
- Pulegon. Überführung in eine Base $C_{10}H_{17}NO$ 1177.
- Purpurin. Kondensation mit o-Aminophenol 322.
- Purpurin-3-8-disulfosäure. Darstellung durch Oxydation von 1,5-Anthrachinondisulfosäure 260.
- Purpurin(sulfosäure). Kondensation mit o-Diaminoanthrachinonen, — zu Indanthrenfarbstoffen 347. Einwirkung von Ammoniak 311.
- Pyramidon (Dimethylaminoantipyridin) 977—981. Jodwasserstoffsäures Salz 982.
- Pyrazolderivate der Anthrachinonreihe 304.
- Pyrazolidinderivate 976.
- Q**uecksilber als Katalysator bei Oxydationsvorgängen in der Anthrachinonreihe 258, 259, — bei Sulfurierungen 230, 234, 236.
- R**esorzin als Komponente bei der Darstellung rötlicher Schwefelfarbstoffe 771—774.
- Rizinusöl. Blasprozeß 40.
- Rosindulinfarbstoffe 521.
- Rüböl. Blasprozeß 40.
- S**afranin. Überführung in rotviolette Schwefelfarbstoffe 785.
- Safraninone (der Fettreihe). Darstellung aus p-Aminophenolen (Nitrosophenolen) und Monoalkyl-m-toluyldiamin 514. Überführung in (rot)violette Schwefelfarbstoffe 779-781, 787.
- Sajodin 963.
- Salizylaldehyd. Kondensation mit Malonsäure(amid) 1268, 1271, 1272.
- Salizylsäure. Darstellung aus o-Kresol 158, — als Komponente in grünen Triphenylmethanazofarbstoffen 199. Alkaminester 1006.
- glykolester 950—952.
- glyzerinester 952.
- — formalester 955.
- Sandelöl. Verarbeitung auf Santalolester 339. Einwirkung von Schwefelsäure 942.
- Santalolester 939—942.
- Säureamide. Überführung in Alkoxyglykole 1254.
- Säurealizarinschwarz. Bisulfidverbindung 636. Färbeverfahren 638.
- Schwefel in kolloidaler Form 1206.
- Schwefelfarbstoffe. Einleitung 739, — schwarze 748, — blaue bis grüne 752, — rötliche und rotviolette 773, — gelbe und braune 800, — in flüssiger Form 824. Färbe- und Druckverfahren 824.
- Schwefelkohlenstoff. Darstellung im elektrischen Ofen 15.
- Seide. Beschwerung b. Schwarzfärben 846.
- Selen als Katalysator bei Oxydationsvorgängen in der Anthrachinonreihe 258, — in kolloidaler Form 1206.
- Siliciumtetrafluorid. Einwirkung auf Acetate 69.
- Solvent Naphtha. Nitrierung 90.
- Stärke. Kondensation mit Formaldehyd 917.
- Steinkohlenteer. Herstellung eines nicht nachdunkelnden Präparats 924.
- Stovain 1017.
- Strontiumoxyd (+ Na O H) als Kondensationsmittel f. Phenylglycinderivate 414.
- Sulfanilsäure. Kondensation mit Gallocyaninfarbstoffen 506 bis 509.
- Sulfinsäuren der aromatischen Reihe. Darstellung mittels SO_2 und $AlCl_3$ 85.
- Sulfoessigsäure. Darstellung aus Chloressigsäure 71. Einwirkung auf aromatische Amine 974.
- ω -Sulfomethyl(äthyl)anilin (toluidin, -anthranilsäure, -diphenylamin usw.) 401—402.
- Sulfoid 1207.
- Sulfoxylsäure. Verbindung mit Formaldehyd 46—53, — mit Benzaldehyd 59, — mit Acetaldehyd 50, — mit Aceton 53. — Stickstoffhaltige Derivate 51, 1350.
- Sulfurylchlorid. Einwirkung auf Acetate zur Darstellung von Essigsäureanhydrid 66—67, — auf Essigsäure zur Darstellung von Chloressigsäure 70, — als Chlorierungsmittel für Aminanthrachinone 277, — für Indanthren 351, — für Indigo Indigweiß 432.
- T**annin. Kondensation mit Formaldehyd und Harnstoff, Urethan usw. 1190—1197, — mit Zimtsäure 1198.
- Terpindiacetat 1264.
- Tetraäthyl-diaminobenzhydrol. Kondensation mit Aminophenyläthersulfosäure 193, — mit m-Xylol 198.
- 1·4·5·8-Tetraaminoanthrachinon. Darstellung aus dem Nitramin des 1·5-Diaminoanthrachinon 287. Einwirkung von Sulfanilsäure und Reduktionsmitteln 317.
- anthrarufin 271.
- diphenyl-p-azophenylen. Umwandlung in einen grünschwärzen Schwefelfarbstoff 751.
- — p-azophenylen. Überführung in einen schwarzen Schwefelfarbstoff 751.
- Tetrachloranilin. Überführung in Tetrachloraniminderivate 101.
- -1·5-(1·8)-diaminoanthrachinon 278.
- anthrazen 230.
- äthan. Umwandlung in Trichloräthylen 19.
- fluoran. Darstellung aus Phthalsäureanhydrid und 3·4-Dichlorphenol 204.
- kohlenstoff. Darstellung 18.
- Tetrahydrochinolin. Aufspaltung des Benzoylderivats zu o-

- Aminophenyl- γ -chlorpropan 1056.
- Tetramethyldiamino- β -äthylglyzerin. Darstellung 1045. Säureester 1028.
- — diaminobenzhydrol. Gemeinsame Oxydation mit Amino- und Oxydiphenylaminen auf der Faser 205 bis 208.
- — — diphenylmethansulfosäure. Darstellung 192. Kondensation mit Methylbenzylanilinsulfosäure zu Säureviolett 193.
- nitro-diaminoanthrachinon 300.
- nitromethan. Darstellung aus Nitrobenzol 21.
- 1·4·5·8- — oxyanthrachinon. Einwirkung von p-Toluidin auf die Leuko-, resp. Aminosulfon- und -karbonsäureverbindung 319, 321.
- toluidanthrachinon 316.
- Tetrazophenolmonosulfosäure. Darstellung aus Tetrazobenzoldisulfosäure 139.
- Thebain. Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen 1171.
- Theobromin. Doppelsalze mit Natrium- und Bariumsalizylat 1129—1132, — mit Natriumformiat 1133, — mit Natrium-m-phosphat 1135.
- Theophorin 1134.
- Theophyllin. Doppelsalz mit Bariumsalizylat 1131. Einwirkung von Glykolechlorhydrin 1136, — von Äthylenoxyd 1137.
- Thioderivate des Hydrochinons 140—144. Verarbeitung auf blaue Schwefelfarbstoffe 752.
- formaldehyd. Darstellung aus Formaldehyd 909. Verwendung zum Drucken mit Schwefelfarbstoffen 831.
- glykolsäure. Darstellung aus Chloressigsäure 81. Einwirkung auf Dinitroanthrachinon 265, — auf Diazoniumverbindungen 476.
- harnstoff. Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid 1062, — mit Diäthylmalonaminsäureester 1084, — mit Formaldehyd und Tannin 1192. Verbindung mit Silbersalzen 1243.
- indigo. Einleitung 469—472. Darstellung aus Oxythionaphthen(karbonsäure) 483, — aus Phenylthioglykolkarbonsäure 486.
- Thioindigoscharlack 472, 485, 487.
- α - — isatin. Kondensation mit Oxythionaphthen 488.
- naphthenfarbstoffe. Einleitung 469—473.
- salizylsäure. Darstellung aus Anthranilsäure 474, 477, — aus o-Chlorbenzoesäure 474.
- Thymol. Kondensation mit Bromtannin und Formaldehyd 1196. Alkaminester 1052. Essigsäureester 1264.
- Titanverbindungen als Zusatz bei elektrolytischen Reduktionen 115.
- Tolidin. Darstellung aus Azotoluol mit SO_2 118.
- -m-disulfosäure. Kombination mit Methylketol, Phenylpyrazolon, Nitro-m-phenylendiamin 554—557.
- o-(p)-Toluidin. Nitrierung der Toluolsulfoderivate 105, 108, 109.
- Tolunaphthazin aus o-Aminoazotoluol und β -Naphthol 517.
- Toluol. Chlorierung mittelst SO_2Cl_2 86. Oxydation zu Benzaldehyd 154.
- Toluolsulfosäureester von Chinolinbasen 537.
- Tolusafraninon. Überführung in einen violetten Schwefelfarbstoff 780.
- m-Toluyldiamin. Nitrierung des Ditoluolsulfoderivates 111, 112. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe in Mischung mit Diformyl-m-toluyldiamin resp. -benzidin 801—803, — mit Benzidin 807, — mit m-Phenylendiamin 819, mit Methylen-diresorzin 822.
- thioharnstoff. Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe 807, 808, 815.
- m-Tolylsemikarbazid 983—988.
- Triaminobenzol (1·2·4, 1·2·6). Kombination der 1·Sulfo-phenyl(naphthyl)derivate mit Diazophenolen 581.
- Triazinderivate der Naphthalinreihe 180, 181, 183.
- Tribromanthraflavinsäure 272.
- Trichloracetamid. Kondensation mit Formaldehyd 910.
- äthylen. Darstellung aus Tetrachloräthan 19. Einwirkung von Anilin 58.
- Trichloranilin. Überführung in Trichloramidderivate 99, — als Komponenten für Lack-Azofarbstoffe 710, 714.
- anthraflavinsäure 275.
- Trimethylgallussäure. Überführung in 1·3-Dimethylpyrogallol 130.
- 1·3·7- — xanthin = Coffein.
- 1·2·5-Trioxyanthrachinon. Darstellung durch Oxydation von Alizarin 254, — aus Alizarin-(3)5-disulfosäure 255.
- 1·4·8- — Darstellung aus Chrysoazin 256—258. Einwirkung von p-Toluidin auf das Leukoderivat 321. Sulfurierung 262.
- 1·4·8- — sulfosäure. Darstellung aus 1·4·5-Trioxyanthrachinon 262. Einwirkung von p-Toluidin und Reduktionsmitteln 328.
- 1·2·4- — Einwirkung von NH_3 311.
- Trioxyphenylrosinduline 522. Überführung in rotviolette Schwefelfarbstoffe 797.
- Triphenylmethanfarbstoffe, Einleitung 189. Azoderivate 199—210.
- Urethan. Kondensation mit Tannin und Formaldehyd 1190.
- Urethane der Anthrachinonreihe. Darstellung und Nitrierung 297.
- Urophorin 1130.
- Vanillin. Darstellung aus Guajakol 1280, — aus Isoeugenol 1281.
- Vanadinverbindungen als Zusatz bei elektrolytischen Reduktionen und Oxydationen 113.
- Veratrol. Kondensation mit Hippurylchlorid 1184.
- Veronal 1061—1129. Darstellung aus Diäthylmalonursäureamid 1078, — aus Di- und Triaminobarbitursäurederivaten mit Säuren 1082, 1088, 1092, — mit Metallsalzen 1116, — aus Thio-barbitursäurederivaten mit Oxydationsmitteln 1091, — mit Mineralsäuren 1093.
- Darstellung aus Diäthylmalon-diamiden und Kohlensäureestern 1094, 1109, — und Phosgen 1118, — aus Diäthyl-

- malonyldiurethanen 1096 bis 1100, — durch Entschwefeln von Diäthylthiobarbitursäuren 1106, — aus Diureiden der Diäthylmalonsäure 1110, — aus Diäthylmalonsäureestermonoureiden 1119.
 Violanthren 375.
- W**asserstoffsperoxyd. Nachbehandlung von Schwefel-
 farbstoffen 824.
 Weinstein. Abscheidung aus
 Trestern 82.
 Wismut. Disalizylat 1208, Di-
 tannat 1209, Cholat 1210.
- Wismutoxyd. Kolloidales 1211.
 Wolle. Behandlung mit salpetri-
 ger Säure 738. Färben mit
 Schwefelfarbstoffen 826.
- X**anthinbasen. Überführung in
 leichter lösliche Oxyalkyl-
 derivate 1136.
- p-Xylenol. Indophenol mit Ni-
 trosophenol 499.
 p-Xylidin. Nitrierung des Toluol-
 sulfoderivates 106.
 — safraninon. Überführung in
 einen violetten Schwefelfarb-
 stoff 781.
- m-Xylidinsulfosäure. Kombina-
 tion mit Sulfophenylpyrazolon-
 karbonsäure 558.
 m-Xylol als Komponente in
 grünen Triphenylmethanfarb-
 stoffen 195, 198. Überführung
 in Butylxylole 1304.
- Z**imtsäure. Kondensation mit
 Tannin 1198.
 Zitronensäure. Kondensation mit
 Formaldehyd 920.
 Zucker. Oxydation zu Oxalsäure
 71.