

Der nunmehr erhaltene Chlorkalk enthielt 38,2 Proc. bleich. Cl und 8,05 Proc. „freies“ CaO; berechnet auf den vorhandenen reinen Chlorkalk im Betrage von 88,72 Proc., be-

trugen diese Werthe 43,1 Proc. bleich. Cl und 9,08 Proc. „freies“ CaO. Es ist also hierbei wieder eine theilweise Bildung von (3) eingetreten.  
[Fortsetzung folgt.]

## Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemical Society vom 6. December 1900.

Vorsitzender Prof. Thorpe. — A. C. Chapman liest über Santalensäure. Dieselbe entsteht aus Sandelholzöl durch Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$ ; Schmp.  $76^\circ$ , Sp.  $189^\circ$   $[\alpha]_D = +18,05^\circ$ . Verschiedene Salze und Ester der Säure wurden dargestellt und beschrieben.

A. Scott berichtet über Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffs. Der Vortr. konnte für  $\text{NH}_4\text{Br}$  nicht dasselbe Äquivalent finden wie Stas und führt den höheren Werth, den Stas gefunden, auf eine Verunreinigung (wahrscheinlich Pt) zurück, welche in Stas' Ammoniumbromid enthalten gewesen sein muss. Das Atomgewicht des N würde sich dadurch von 14,046 auf 14,010 verringern, was mit den relativen Dichten von O und N in besserer Übereinstimmung steht.

H. J. H. Fenton macht Mittheilungen über Beziehungen der Oxacetsäure. Das Verhalten dieser Säure zu verschiedenen Basen, sowie ihre Beziehungen zu Dihydroxymalein- und Dihydroxyweinsäure wurden festgestellt.

J. J. Dobbie, A. Lauder und P. G. Palatseas berichten über Alkalioide von „Corydalis cava“ und Überführung von Corybulbin in Corydalin. Corybulbin kann leicht in Corydalin umgewandelt werden und stimmen das künstliche und das natürliche Alkaloid im ganzen

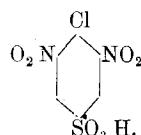
Verhalten überein. — W. J. Pope und A. W. Harvey lesen über Inversion von optisch-aktivem  $\alpha$ -Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin, dargestellt mit Hülfe von dextro- und laevo-Bromcamphorsulfosäuren. — W. R. Dunstan und H. Brown berichten über die Alkalioide von *Hyoscyamus muticus* und *Datura Stramonium* aus Ägypten. Samen der erstgenannten Pflanze enthielt 0,87 Proc., Stengel und Blätter 0,59 Proc. Hyoscyamin. *Datura* enthielt 0,35 Proc. Hyoscyamin, frei von anderen atropaartigen Alkaloiden. — Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: A. E. Dixon: Reactionen zwischen Urethanen und primären Phenylaminen. — W. H. Sodeau: Zersetzung von Chloraten. III. Calcium- und Silberchlorat. — G. J. Fowler: Eisennitrid. — G. J. Fowler und P. J. Hartog: Bildungswärme und Constitution von Eisennitrid. — M. O. Foster: Infracampholensäure: eine Isomere von Campholylsäure und Isolauronolsäure. — J. B. Cohen und C. E. Whiteley: Vorl. Notiz über Experimente zur Überführung optisch inaktivier in optisch active Substanzen. — W. H. Perkin jun.: Synthese von Isocamphoronsäure. — J. W. Mellor: Über einige  $\alpha$ -Alkylsubstitutionsprodukte von Glutar-, Adipin- und Pimelinsäuren. — H. M. Dawson: Natur der Polyjodide und ihre Dissoziation in wässriger Lösung. A. F.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Dinitrochlorbenzolsulfosäure. (No. 116 759. Vom 23. März 1899 ab. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Es wurde ein Verfahren gefunden, um die Dinitrochlorbenzolsulfosäure folgender Constitution herzustellen:



ner (loco cit.) constatirt. (Der Gehalt an wirksamem Cl stieg von 36,88 successive auf 38,54 Proc.) Sie ist darauf zurückzuführen, dass, wie später des Nähern erörtert ist, bei der Bildung des Chlorkalks Wasser in bestimmter Menge frei wird und an dem Orte des Freiwerdens von dem chlorirten Producten durch Hygroskopicität festgehalten wird;

Dieses Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass in die o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure bez. deren Salze sich bei energischer Nitrirung in glatter Weise eine weitere Nitrogruppe, und zwar in die zweite Orthostellung zum Chlor einführen lässt. Beispiel: 27,5 kg o-nitrochlorbenzolsulfosäures Kalium werden in 100 kg Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydrid gelöst und dazu 15 kg rauchende Salpetersäure (87 Proc.) gegeben. Die Mischung wird auf  $120$  bis  $130^\circ$  erhitzt und nach beendeter Nitrirung in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und durch Krystallisation aus Wasser von etwas Öl befreit. Die Dinitrochlorbenzolsulfosäure ist sehr reactionsfähig und tauscht das Chloratom mit ausserordentlicher Leichtigkeit aus; die Säure ist daher ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Synthese

dadurch und in Folge der später zu erwähnenden „Wanderung des Wassers“ tritt in verschiedenen Schichten desselben ein verschiedener Wasser gehalt auf.

einer grossen Anzahl von organischen Substanzen und kann z. B. Verwendung finden, um durch Wechselwirkung mit Aminen Diphenylaminderivate darzustellen.

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Dinitrochlorbenzolsulfosäure, darin bestehend, dass man die o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure bez. die p-Chlorbenzolsulfosäure mit nitrirenden Mitteln behandelt.

**Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe.** (No. 116 746. Vom 5. October 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man die nach Patent 100 137 erhaltlichen Hydroxylaminverbindungen mit wasserentziehenden Mitteln behandelt.

**Darstellung von Jonon aus Cyclocitral und Aceton.** (No. 116 637. Vom 11. September 1898 ab. Haarmann & Reimer in Holzminden.)

Das gemäss dem Verfahren des Patents 108 335 gewonnene Cyclocitral lässt sich durch alkalische Agentien mit Aceton direct zu Jonon condensiren. Die Ausführung des Verfahrens kann z. B. wie folgt geschehen: Man versetzt ein Gemisch aus 50 Th. rohem Cyclocitral und 100 Th. Aceton mit der Auflösung von 5 Th. Natrium in wenig Alkohol und überlässt die klare Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Man neutralisiert mit Weinsäure oder einer anderen Säure, treibt das gebildete Jonon im starken Dampfstrom über und unterwirft es der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume, indem man die unter 16 mm Druck zwischen 130 bis 140° siedende Fraction als Jonon auffängt. Das durch ausreichendes Fractioniren gereinigte Jonon hat bei 21° ein specifisches Gewicht von 0,9435 und ist reich an der als  $\beta$ -Jonon beschriebenen Spielart des Jonons.

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Jonon aus Cyclocitral und Aceton, darin bestehend, dass man die beiden genannten Verbindungen mittels eines alkalischen Agens mit einander condensirt.

**Gewinnung des Santalols.** (No. 116 815. Zusatz zum Patente 110 485<sup>1)</sup> vom 4. Januar 1898. Heine & Co. in Leipzig.)

Wie im Hauptpatent angegeben wurde, hat die Fractionirung des verseiften Sandelholzöls mit gewöhnlichem Wasserdampf nicht annähernd die Wirkung wie die Destillation im Vacuum. Es wurde nun gefunden, dass eine schnelle und deshalb billige Trennung der einzelnen Bestandtheile des verseiften Sandelholzöls sich doch erzielen lässt, wenn man den zur Destillation verwendeten Wasserdampf vorher überhitzt. Das Santol destillirt dabei unzersetzt über.

*Patentspruch:* Verfahren zur Gewinnung des Santalols gemäss Patent 110 485, darin bestehend, dass das durch Verseifen des Sandelholzöls

gewonnene Rohsantalol der fractionirten Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen wird.

### Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

**Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege.** (No. 116 336. Vom 2. December 1899 ab. Dr. Walther Löb in Bonn.)

Das Verfahren führt allgemein zu Farbstoffen, welche mit den Indalinen und Nigrosinen Ähnlichkeit haben, ohne jedoch mit ihnen identisch zu sein. Sie unterscheiden sich von diesen sowohl in ihrer Constitution und ihrem Verhalten, wie in den Farbstoffnuancen. Nitrokörper werden durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung zunächst in Hydroxylaminderivate übergeführt. Durch Zusatz geeigneter Mittel kann man diese Phase festhalten, wie durch Formaldehyd oder durch Benzaldehyd. Wendet man nun aromatische Basen in Gegenwart ihrer salzauren Salze — erstere im Überschuss — an, so vereinigen sich Basen und reduzierte Nitrokörper bei der elektrolytischen Reduction bei gewöhnlicher Temperatur zu den Farbstoffen. Man erhält im Allgemeinen basische Stoffe; die Reaction verläuft jedenfalls complicirt, so dass man eine Reihe von Condensationen annehmen muss. Wenn man eine aromatische Base, wie Anilin oder die Toluidine oder Alkylderivate dieser Basen mit so viel rauchender Salzsäure versetzt, dass nur ein Theil der Base abgesättigt ist, so erhält man eine Lösung von grossem Lösungsvermögen und von ungemeiner Dissociationsfähigkeit. In ihr werden die Nitrokörper gelöst und der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Ist das Endprodukt in Salzsäure unlöslich, so wird es zunächst ausgefällt und aus dem alkalischen Filtrat die verwendete Base wieder gewonnen. Im anderen Falle entfernt man aus alkalischer Flüssigkeit zunächst die angewandte Base und gewinnt aus dem Rückstand den Farbstoff. Das Verfahren scheint allgemein zu sein, indem sowohl bezüglich der Anwendung der Basen, wie insbesondere der Nitrokörper weiter Spielraum gegeben ist. Man verwendet Nickel- oder sonstige geeignete Elektroden als Kathoden und elektrolysiert mit Stromdichten, deren Grösse innerhalb weiter Grenzen von keiner Bedeutung zu sein scheint, bis zum Auftreten einer Wasserstoffentwicklung.

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen auf elektrischem Wege, darin bestehend, dass man aromatische Nitrokörper mit einer aromatischen Base, wie Anilin, und deren salzaurem Salz zusammenbringt und die resultirende Flüssigkeit der reducirenden Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

**Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs.** (No. 116 418. Vom 5. April 1900 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

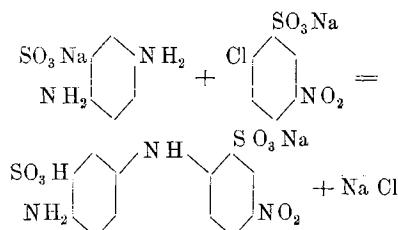
*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs, darin bestehend, dass man m-Dinitrochlorbenzol mit Diphenylthioharnstoff condensirt und das dabei erhaltenen, in Alkohol schwer lösliche Condensations-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 374.

product mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt.

**Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus p-Nitro-p'-amidodiphenylamin-o-m'-disulfosäure.** (No. 116 351. Vom 23. März 1900 ab. Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.)

Wenn man p-phenylen diaminsulfosäures und p-nitro-chlorbenzolsulfosäures Natron in Lösung zusammen erhitzt, so bildet sich quantitativ die p-Nitro-p'-amidodiphenylamin-o-m'-disulfosäure nach der Gleichung



Dieselbe wird durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt, die sich mit Aminen und Phenolen combiniren lässt. Als besonders werthvoll haben sich einige aus jener Diazodisulfosäure abgeleiteten Farbstoffe der Naphtholschwarz- und Naphthylaminschwarzgruppe erwiesen. Dieselben zeichnen sich durch ihre Farbstärke, Walkechtheit, Egalisirungsfähigkeit und Decaturechtheit aus. Sie lassen sich ferner mit Chrombeizen fixiren.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung neuer secundärer Disazofarbstoffe durch Combination der p-Nitro-p'-diazodiphenylamin-o-m'-disulfosäure, welche man aus dem Condensationsproduct von p-Phenylen diaminsulfosäure mit p-Chlornitrobenzol-m-sulfosäure erhält, mit einem Molecül  $\alpha$ -Naphthylamin, weitere Diazotirung der Amidoazodisulfosäure und Endcombination mit  $\beta$ -Naphtol, Äthyl  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta_1$ - $\beta_3$ -Naphtol-monosulfosäure.

**Darstellung blauer Trisazofarbstoffe.** (No. 116 348. Vom 10. Juni 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass gemäss D.R.P. 78 552 die durch Combination der Diazoverbindung des Acidyl-p-phenylen diamins mit  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ - oder  $\beta_4$ -sulfosäure gebildeten Amidoazofarbstoffe weiter diazotirt, mit einem zweiten Molecül einer dieser Säuren vereinigt, nochmals weiter diazotirt, mit Naphtholsulfosäuren gekuppelt und endlich die Acidylgruppe abgespalten wird.

**Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Akridinreihe.** (No. 116 353.

Vom 4. Juli 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In der Patentschrift 114 261 ist ein Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Akridinfarbstoffen beschrieben, das darin besteht, dass man die in der Patentschrift 79 250 beschriebenen Säurederivate der Amidoalkyldiamidobenzhydrole

mit Monaminen oder Diaminen condensirt und die erhaltenen Leukobasen durch Erhitzen mit Säuren und ev. nachfolgende Oxydation in die Farbstoffe überführt. Es wurde nun gefunden, dass man zur Darstellung obiger Farbstoffe direct die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der genannten Hydrole dienenden Amidotetraalkyldiamidodiphenylmethane verwenden kann. Wenn man nämlich diese Methane z. B. mit dem gleichen Molecül salzsäuren Toluylendiamins auf höhere Temperaturen erhitzt, so beginnt bereits nach kurzer Zeit die Bildung des gelben Farbstoffes, der nach der Patentschrift 114 261 aus der durch Condensation des acetylirten Hydrols mit Toluylendiamin erhältlichen Base durch Erhitzen mit Säuren und nachfolgende Oxydation gewonnen wird.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Akridinreihe, darin bestehend, dass man die in Orthostellung zum Methankohlenstoff amidirten Alkyl-diamidodiphenyl- oder -ditolylmethane mit den Salzen solcher primärer aromatischer Mono- oder Diamine erhitzt, in welche der Methankohlenstoff in Orthostellung zu einer Amidogruppe eingreift.

**Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen.** (No. 116 546. Vom 19. Oktober 1898 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In der Patentschrift 109 261<sup>1)</sup>) sind wasserunlösliche Farbstoffe beschrieben, welche durch Einwirkung primärer aromatischer Amine auf bromirte Dialphydiamidoanthracinone entstehen. Diese Farbstoffe können nun durch Behandlung mit sulfirenden Agentien leicht in Sulfosäuren übergeführt werden und letztere färben chromgebeizte Wolle meist in grünen Tönen an, welche man auch erhält, wenn man ungebeizte Wolle in saurem Bade färbt und nachträglich mit Metallbeizen behandelt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Anthracenfarbstoffe, darin bestehend, dass man die in der Patentschrift 109 261 beschriebenen Condensationsprodukte aus halogensubstituierten Dialphydiamidoanthracinonen und primären aromatischen Aminen mit sulfirenden Mitteln behandelt.

**Darstellung von Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure.** (No. 115 858. Vom 3. November 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In der Patentschrift 108 362<sup>2)</sup>), Zusatz zum Patent 96 364<sup>3)</sup>, ist gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Dinitroanthrarufin bez. Dinitrochrysazindisulfosäure die entsprechenden Diamidooverbindungen gebildet werden. In der Patentschrift 113 724<sup>4)</sup> ist ferner gezeigt, dass bei dieser Reaction nicht direct die Diamidooverbindungen selbst entstehen, sondern dass vielmehr in der „Schmelze“ ein eigenthümliches Zwischenproduct enthalten ist, welches je nach der Art der weiteren

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 204.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 23.

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1898, 265.

<sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1064.

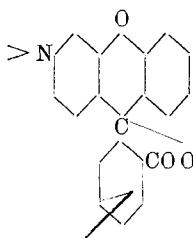
Verarbeitung entweder in die betreffende Diamido-Verbindung oder in deren Chinonimid übergeht. Es wurde nun die überraschende und zur Zeit schwer erklärende Beobachtung gemacht, dass, wenn man die Reaction unter Zusatz von Borsäure ausführt, jenes Zwischenprodukt nicht entsteht, dass vielmehr direct die Diamido-Verbindung in Form ihres durch Wasser sofort zerfallenden Borsäureäthers entsteht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Diamidoanthrarufin- und Diamidochrysazindisulfosäure bez. deren Borsäureäther, darin bestehend, dass man Dinitroanthrarufin- bez. Dinitrochrysazindisulfosäure mit Schwefelsesquioxid bez. Lösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure behandelt.

#### Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe.

(No. 115 991. Vom 20. August 1899 ab.  
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Wie gefunden wurde, entstehen bis jetzt nicht bekannt gewordene Körper des Typus (Rhodine)



aus den einwertigen Phenolen mit unbesetzter Orthostellung durch Condensation mit Dialkyl-m-amidoxybenzoylbenzoësäuren. Phenole, die nicht vorwiegend zur o-, sondern mehr zur p-Conden-

sation neigen, wie Phenol, o-Kresol u. s. w., lassen neben den gesuchten alkaliunlöslichen o-Condensationsprodukten vornehmlich alkalilösliche, wohl dem Phenolphthalein analog zusammengesetzte Körper entstehen, während andere Phenole, wie z. B. die Naphtole, fast glatt zu den gesuchten alkaliunlöslichen Körpern condensiren. Es wurde ferner gefunden, dass die so erhaltenen, als Farbstoffe an sich gänzlich unbrauchbaren Producte durch Esterifizirung sich in Farbstoffe überführen lassen, die tannirten Kattun in seifechten Tönen anfärben.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung neuer rhodaminähnlicher Farbstoffe, darin bestehend, dass man Dialkyl-m-amidoxybenzoylbenzoësäuren mit einwertigen Phenolen, deren o-Stellung unbesetzt ist, condensirt und die entstandenen alkaliunlöslichen Condensationsprodukte in die Ester überführt.

**Überführung der Rhodole in seifechte Farbstoffe.** (No. 116 057. Vom 28. Mai 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Überführung der Rhodole in seifechte Farbstoffe, darin bestehend, dass man durch Behandlung der Rhodole mit Alkylirungsmitteln in alkalischer bez. neutraler Lösung den Hydroxyl- und den Carboxylwasserstoff durch Alkylgruppen ersetzt. 2. Die besondere Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 in der Weise, dass man a) entweder die Rhodole in die alkaliunlöslichen Hydroxyläther überführt und diese alkyliert, b) oder die Rhodole in einer Operation in die Hydroxyläthercarboxylester überführt, c) oder die Rhodolcarboxylester (nach bez. analog dem Verfahren des D.R.P. 108 419<sup>1</sup>) hergestellt) an der Hydroxylgruppe alkyliert.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

### Die Zuckerindustrie in Portugal.

Von Dr. Hugo Mastbaum, Lissabon.

Aller in Portugal zum Consum kommender Zucker ist fremden Ursprungs. Im Lande selbst wird weder aus Rohr noch aus Rüben Zucker gewonnen, obwohl zweifellos in verschiedenen Theilen des Landes beide Rohmaterialien in guter Qualität angebaut werden könnten.

Für das Zuckerrohr kann die Möglichkeit des Anbaus allerdings nur aus der Analogie geschlossen werden, welche einzelne Gebiete der Provinz Algarve, des südlichsten Theiles von Portugal, mit den Zuckerrohr tragenden Flächen von Andalusien zeigen. Boden von ähnlicher Beschaffenheit wie in der Umgebung von Malaga und Granada, wo eine höchst ansehnliche Zuckergewinnung aus Rohr ihren Platz hat, existiren auch in Algarve, und in Bezug auf klimatische Bedingungen ist die Ähnlichkeit ebenso vollständig. Mitte der achtziger Jahre sind in Algarve Anbauversuche mit Zuckerrohr, gleichzeitig auch solche mit Baumwolle gemacht worden; über die Resultate derselben ist indessen nur wenig in die Öffentlichkeit gedrungen.

Dagegen sind gegen Ende desselben Jahrzehnts in vielen Districten Mittelportugals mit bestem Erfolge Rübenanbauversuche gemacht worden. In jener Zeit bemühte sich ein deutsches Consortium, an dessen Spitze der um die rheinische Zuckerindustrie hochverdiente Herr Langen stand, und dessen Manager auf deutscher Seite Herr Görz und auf portugiesischer Herr José Julio Rodrigues, Professor am Lissabonner Polytechnicum, waren, um die Einführung der Rübenzuckerindustrie in Portugal. Die damalige progressistische Regierung unterstützte das Unternehmen in jeder Weise und war bereit, ihm die höchstmögliche Protection zu gewähren. Unter der Leitung eines erfahrenen und geschickten deutschen Landwirths wurden von Seiten der deutschen Gesellschaft systematische Rübenculturversuche angestellt, die sehr erfreuliche Resultate ergaben. Ebenso ermutigend waren die von der portugiesischen Generaldirection für Agricultur angeordneten Versuche an verschiedenen der neu gegründeten landwirtschaftlichen Versuchsstationen,

<sup>1</sup>) Zeitschr. angew. Chemie 1890, 44.