

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

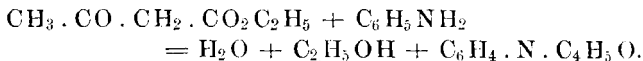
Carl Friedr. Claus in London. Herstellung von Schwefelzink und Strontiumoxydhydrat. (D. P. 26481 vom 2. März 1883.) Fein zertheiltes kohlenensaures Zinkoxyd (Galmeierz) wird in Ammoniak gelöst. Aus der Lösung wird mittelst Schwefelkali Schwefelzink gefällt. In der Flüssigkeit befindet sich kohlenensaures Kali (Natron) und Ammoniak. Dieses wird zunächst durch Destillation abgeschieden; das Kalicarbonat wird vom Schwefelzink abfiltrirt. Das Filtrat wird durch Behandeln mit gelöschtem Kalk kaustisch gemacht. Das Schwefelzink wird geglüht und abgeschreckt. Von der zu geeigneter Concentration eingedampften Kalilauge wird zu einer Lösung von Strontiumsulfhydrat eine äquivalente Menge Alkali gesetzt. Die Lösungen müssen heiss gemischt werden. Strontiumhydroxyd krystallisirt beim Erkalten aus, und Schwefelkalium befindet sich in der Mutterlauge. Diese wird zu der Fällung von Schwefelzink aus der ammoniakalischen Zinklösung benutzt. Es wird somit dieselbe Menge von Kali- oder Natronhydrat immer wieder benutzt.

Sidney Gilchrist Thomas und Thom. Twynam in London. Fabrikation von Phosphaten. (Engl. P. 438 vom 26. Januar 1883.) Die Schlacke aus dem basischen Process wird fein gepulvert, geröstet, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, und mit Salzsäure behandelt. Wenn nicht genügend Eisenoxyd vorhanden ist, um mit der vorhandenen Phosphorsäure Phosphat zu bilden, so wird solches in Form von Puddelschlacke zugesetzt. Das Eisenoxydul kann auch durch Chlor, Braunsteinzusatz, Luftinjection in die Lösung höher oxydirt werden. Aus der abgezogenen Lösung wird dann durch Kalk Ferriphosphat gefällt. Das ausgewaschene Phosphat wird getrocknet und durch Schwefelsäure zersetzt. Das Ferrisulfat scheidet sich aus der sauren Lösung ab und wird abfiltrirt. Aus dem Filtrat soll die Schwefelsäure durch Destillation entfernt werden, oder dasselbe soll an Stelle von Schwefelsäure in der Superphosphat-Fabrikation gebraucht werden. Das Ferrisulfat soll auf Eisenoxyd und rauchende Schwefelsäure verarbeitet werden.

Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Oxychinolinen. (D. P. 26430 vom 3. August 1883.) Sulfosäuren primärer aromatischer Amine werden mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von aro-

matischen Nitrokörpern nach Art der Skraup'schen Chinolinsynthese behandelt. Man erhält so Sulfosäuren der betreffenden Chinoline; dieselben werden durch Schmelzen mit Alkali in Hydroxylderivate übergeführt. Z. B. 100 Th. Sulfanilsäure, 120 Th. Glycerin, 150 Th. conc. Schwefelsäure, 40 bis 50 Th. Nitrobenzol werden zusammen erhitzt. Das Natronsalz der Chinolinsulfosäure wird mit 2 bis 3 Theilen kaustischem Natron geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Säure neutralisirt und das abgeschiedene Oxychinolin durch Destillation oder Krystallisation gereinigt. — Die aus Sulfanilsäure zunächst erhaltene Chinolinsulfosäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet farblose Nadeln; das daraus entstehende Oxychinolin schmilzt bei 192° und ist identisch mit dem von Skraup aus *p*-Amidophenol erhaltenen *p*-Oxychinolin. — Zur Darstellung von Oxy-naphtochinolin wird α -Naphthylaminsulfosäure mit den übrigen Körpern 4–6 Stunden auf 140 – 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und von der ungelöst gebliebenen α -Naphtochinolinsulfosäure abfiltrirt. Dieselbe wird durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kaliumdichromat von unveränderter α -Naphthylaminsulfosäure befreit und durch mehrmaliges Lösen und Ausfällen gereinigt. Sie ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln. Mit Natronhydrat verschmolzen, liefert sie ein bei 270 – 275° schmelzendes Oxy-naphtochinolin.

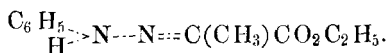
Ludwig Knorr in Erlangen. Darstellung von Chinolinderivaten durch Einwirkung von Carboketonsäureestern oder deren Substitutionsprodukten und Homologen auf aromatische Amidokörper. (D. P. 26428 vom 22. Juli 1883.) Das Verfahren bezweckt die Darstellung von Chinolinderivaten, deren Pyridinkern hydroxylirt ist. — Derartige Körper entstehen aus Acetessigäther und seinen Substitutionsprodukten, einerseits und aromatischen Monaminen oder deren Substitutionsprodukten, sowie ihren Azoderivaten andererseits beim mehrstündigen Erhitzen äquivalenter Mengen auf 120° (am besten bei Luftabschluss) und Einwirkung von Condensationsmitteln, z. B. von concentrirter Schwefelsäure, auf die Reaktionsprodukte, unter Abgabe von Wasser und Alkohol nach folgender Gleichung:



Die so erhaltenen Oxychinoline sind feste, in Wasser schwer lösliche Körper, die sowohl saure als schwach basische Eigenschaften besitzen. Dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen und Medicamenten Verwendung finden. Das Einwirkungsprodukt von Anilin und Acetessigäther wird entweder längere Zeit, mit concentrirter

Schwefelsäure übergossen, sich selbst überlassen oder kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Alkali genau neutralisirt. Es fällt Oxymethylchinolin vom Schmelzpunkt 221° in Flocken aus.

Ludwig Knorr in Erlangen. Darstellung von Oxypyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen auf Hydrazine. (D. P. 26429 vom 22. Juli 1883.) Ein Oxypyrazol ist ein Körper, der durch Condensation von Acetessigester mit einem Hydrazin unter Wasser- und Alkoholaustritt entsteht. Acetessigester vereinigt sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu dem einfachen Condensationsprodukt von der Formel:



Dieses Produkt wird beim Vermengen beider Componenten als gelbes Oel erhalten, welches beim Erwärmen unter Alkoholaustritt in Methylphenyloxypyrazol, einen festen Körper von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$, übergeht. Man erhitzt den Phenylhydrazinacetessigester auf 100°, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether vollständig fest wird. Die Reaktionsmasse wird noch warm in Aether gegossen und die ausgeschiedene Krystallmasse in Aether gewaschen. Methylphenyloxypyrazol giebt sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. Sein Schmelzpunkt liegt bei 127°. Beim Erhitzen mit Halogenalkylen auf 100° entstehen sehr leicht Alkylderivate. Das Methylderivat z. B. krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 116°. Durch wasserentziehende Mittel, z. B. durch einen Ueberschuss von Phenylhydrazin, entsteht aus dem Methylphenyloxypyrazol beim Erhitzen unter Wasseraustritt ein Anhydridkörper von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$. In gleicher Weise wie Phenylhydrazin reagiren unter Wasser- und Alkoholaustritt die aus Tolidin etc. erhaltenen Hydrazine auf Acetessigäther und seine Substitutionsprodukte.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 26231 vom 10. Mai 1883; Zusatz zu 18027.) Durch Sulfonirung des β -Naphtols bei niedriger Temperatur bildet sich aus der Schäffer'schen und der im Patent 18027¹⁾ beschriebenen β -Naphtol- α -monosulfosäure noch ein dritter Körper, der dieselben verunreinigt und wahrscheinlich ebenfalls eine Sulfosäure des β -Naphtols ist. Das neue Trennungsverfahren beruht nun auf der Thatsache, dass dieser verunreinigende Körper und die Schäffer'sche Monosulfosäure des β -Naphtols mit sehr vielen Diazo-

¹⁾ Diese Berichte XV (1882), S. 1352.

verbindungen leichter und schneller Verbindungen eingehen, als die α -Monosulfosäure. Man bedient sich daher solcher Diazoverbindungen zu der gewünschten Trennung, namentlich des Diazobenzols, des Diazotoluols, des Diazoxylools, des Diazonaphtalins u. s. w. Man stellt für eine gegebene wässrige Lösung der gemischten Salze durch einen Vorversuch fest, wie viel von der Diazoverbindung erforderlich ist, um den verunreinigenden fremden Körper, der zuerst angegriffen wird, und die Schäffer'sche Monosulfosäure auszufällen. Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffes mit Diazoazobenzolmonosulfosäure das reine Croceinscharlach ergibt. Man kann auch zuerst lediglich die verunreinigenden Körper ausfällen, welche noch vor der Schäffer'schen Säure gebunden werden. Sie fallen in der Form eines schwer löslichen Niederschlages aus. Dieser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist, kann als blauer Farbstoff nutzbar gemacht werden. Wenn man bei dem Verfahren mit Diazonaphtalin arbeitet, so ist der durch Abscheidung der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildete Farbstoff zum Theil derselbe, dessen Herstellungsart im Patent 5411 geschildert ist.

Farbenfabriken, vormals Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Abscheidung eines Theiles der Schäffer'schen Monosulfosäure des Betanaphtols von der mit ihr im Gemenge erzeugten Alphamonosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 26673 vom 22. Juni 1883; Zusatz zu 18027). Die Trennung der durch Sulforirung des β -Naphtols bei niedriger Temperatur erhaltenen Sulfosäuren wird nicht mehr durch Behandlung der Natronsalze mit Spiritus ausgeführt, sondern nach folgenden billigeren Verfahrungsweisen. 1) Das Sulfosäuregemisch wird in 10 Theile Wasser gerührt und mit Erdalkalicarbonaten neutralisirt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich zuerst das Salz der Schäffer'schen Säure zu $\frac{4}{5}$ der vorhandenen Menge ab. 2) Wenn das mit Wasser wie 1:2 verdünnte Sulfosäuregemisch mit Soda oder Potasche neutralisirt wird, so scheidet sich gleich $\frac{4}{5}$ bis $\frac{5}{6}$ der Schäffer'schen Sulfosäure als Alkalisalz aus. 3) Die Lösung (3 Theile Wasser auf 1 Theil Sulfosäuregemisch) wird zu $\frac{2}{3}$ mit kaustischem Alkali neutralisirt. Dann scheiden sich $\frac{4}{5}$ der Schäffer'schen Säure als saures Alkalisalz aus. — Die Filtrate von der Schäffer'schen Sulfosäure können ohne weiteres zur Darstellung von Azofarbstoffen dienen.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Trennung von Azofarbstoffen gemischter Naphtolsulfosäuren unter theilweiser Benutzung des durch Patent 18027 geschützten Verfahrens. (D. P. 26308 vom 6. Mai 1883). Anstatt die Naphtolsulfosäuren zu trennen und Azofarbstoffe aus den reinen Naphtolsulfosäuren darzu-

stellen, kann man gewisse Azoverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze von einander scheiden. — Diese Trennung lässt sich besonders gut anwenden bei Azofarbstoffen, welche dargestellt sind aus einem Gemenge der α - und β -Monosulfosäure des β -Naphthols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure und Diazoazobenzolmonosulfosäure, sowie aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des β -Naphthols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure, Diazoazobenzol und Diazoazobenzolmonosulfosäure. Z. B. der aus α -Diazonaphtalinmonosulfosäure und den gemischten α - und β -Monosulfosäuren des β -Naphthols erhaltene Farbstoff wird in Wasser heiss gelöst und so lange mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt nun erkalten und filtrirt von dem Thonerdeclack des Farbstoffes der β -Sulfosäure des β -Naphthols ab. Im Filtrat fällt man den Farbstoff der α -Sulfosäure des β -Naphthols mit Kochsalz aus. — An Stelle der Thonerdesalze können auch die Kalk-, Baryt- und Strontiansalze angewendet werden.

R. Grüneberg in Stettin. Löseapparat. (D. P. 25775 vom 22. März 1883.) Der Apparat besteht aus zwei in ihren oberen und unteren Theilen durch Röhren mit einander communicirenden Gefässen, deren eines zur Aufnahme des zu lösenden Materials mit einem Siebboden, das andere mit einer Heizvorrichtung versehen ist, zum Zweck, durch Concentrations- und Temperaturzunahme eine durch beide Gefässe gehende heftige Circulation der Lauge zu erzielen, wodurch ein schnelles Lösen des Materials erreicht wird. — An Stelle zweier communicirender Gefässe kann auch nur ein solches treten, welches durch eine oben und unten mit Oeffnungen versehene Scheidewand in zwei Hälften getrennt ist, in deren eine der Siebboden, in deren andere die Heizschlange angeordnet ist.

W. H. Harrison in London. Herstellung von künstlichem harten und weichen Kautschuk. (Engl. P. 551 vom 1. Februar 1883.) Es wird eine Lösung von Agar-Agar in Essigsäure von 10° B. Stärke hergestellt. In dieser Lösung wird unter Anwendung von Wärme Harz gelöst und dann wird eingedampft. Für weiche Stoffe wird noch Oeltheer und Ozokerit zugesetzt.