

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, 12. März 1890.

**Metalle.** O. B. Peck in Chicago, Staat Illinois, V. St. A. Vorrichtung zum Zerlegen geschmolzener Schlacke und anderer Abgangsproducte von Oefen durch Centrifugalkraft. (D. P. 49918 vom 7. November 1888, Kl. 40.) Die Vorrichtung besteht aus einer geschlossenen, oben mit Mundstück versehenen Centrifuge, deren Mantel von aussen durch aufgespritztes Kühlwasser gekühlt wird. Die in Folge der Centrifugalkraft von schweren Bestandtheilen befreite Schlacke fliesst aus dem mittleren Mundloch der Centrifuge oben aus und über den Rand derselben hinweg in einen Sammelraum.

W. R. Jones in Braddock, Alleghany County, Pennsylvanien, V. St. A. Verfahren und Apparat zum Ausgleichen der chemischen Zusammensetzung von Roheisen. (D. P. 50250 vom 4. Juni 1889, Kl. 18.) Das theilweise aus einem oder mehreren Schmelzöfen oder theilweise zu verschiedenen Zeiten des Abstiches aus einem oder mehreren Schmelzöfen gewonnene flüssige Metall wird in einem mit feuerfester Ausfütterung versehenen und auf drehbarem Zapfen gelagerten Mischgefäss zusammengebracht und nach genügender Vermischung theilweise wieder aus dem Gefäss abgelassen, damit zu dem verbleibenden flüssigen Metall wiederum flüssiges Metall zugesetzt werden kann. Auf diese Weise sollen immer Sätze von einer durchschnittlich gleichen chemischen Zusammensetzung erhalten werden.

J. C. Bull in Finsbury Park, Middlesex, England. Verfahren zur Darstellung von Zinklegirungen mit mehr als 9 pCt. Eisen oder Mangan. (D. P. 50003 vom 15. September 1888, Kl. 40.) Eisen, Mangan oder Legirungen dieser Metalle, deren Schmelzpunkt über demjenigen des Zinkes liegt, werden längere Zeit hindurch in ein Bad von geschmolzenem Zink, welchem 2—6 pCt. Phosphor, Arsen oder von beiden Elementen zugesetzt sind, ein- oder in demselben untergetaucht.

J. L. E. Daniel in London. Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium unter beständiger Erneuerung der Schmelze. (D. P. 50054 vom 2. April 1889, Kl. 40.) Die bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium freier werdenden Chlordämpfe werden auf ein Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet, welches in Retorten erhitzt wird. Der hierbei entstehende Chlornatriumdampf wird zur Schmelze zurückgeführt, um letztere zu regeneriren. Zwischen den genannten Retorten und dem Elektrolyrsirgefäss sind daher entsprechende Rohrverbindungen hergestellt. Die Anoden bestehen aus Kohle, die Kathoden aus Metall.

A. Feldmann in Linden vor Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Metallen der Erden und alkalischen Erden. (D. P. 50370 vom 29. Juni 1888, Kl. 40.) Die Darstellung der Erd- und Alkalierdmetalle geschieht aus den Haloidsalzen derselben oder den Doppelsalzen dieser und der Haloidalkalisalze durch den elektrischen Strom unter Vermittlung gewisser Oxyde, wobei die Radicale dieser als vermittelnde Substanz benutzten Oxyde elektropositiver sein müssen als die Metalle, welche dargestellt werden sollen. Auf diese Weise lässt sich z. B. Magnesium aus Chlormagnesium-Chlorkalium unter Anwendung von Calciumoxyd, und Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Vermittlung von Calciumoxyd gewinnen.

H. A. Segall. Neuerung in dem Verfahren zur Aufschliessung chromhaltiger Materialien. (50501 vom 9. März 1889, Kl. 12.) Um bei dem Aufschliessen chromhaltiger Materialien mittelst Alkalibisulfaten die Chrommaterialien in dem geschmolzenen Bisulfat in Suspension zu erhalten, wird der Schmelze ein Zusatz eines bei ca. 600° nicht schmelzenden und sich nicht zersetzenden Körpers z. B. Schwerspath gegeben. Dadurch soll das Entweichen von unbenutzten Schwefelsäure-Anhydrid-Dämpfen verringert werden. Nach der angegebenen Methode mischt man 100 Theile Chromerz mit 200 Theilen Natriumbisulfat und 50 Theilen Schwerspath in Pulverform innig zusammen und erhitzt das Gemenge 2 bis 2½ Stunden auf 600° C.; die hierbei sich entwickelnde Menge der Dämpfe ist so gering, dass man sie entweichen lassen kann. Nach der Beendigung der Schmelze wird die noch warme Masse aus dem Schmelzkessel herausgeschaufelt und mit Wasser ausgelaugt. Aus dem in wässriger Lösung zusammen mit anderen Sulfaten erhaltenen Chromsulfat lässt sich leicht durch Fällen mit bekannten Reagentien (als kaustischen Alkalien, Alkalicarbonaten, Magnesia etc.) Chromoxydhydrat gewinnen, das eine poröse, leicht oxydirbare Masse bildet. Dasselbe ist allerdings auch zumeist mit Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat verunreinigt, von welchen man es aber (z. B. durch Schlämmen) trennen kann.

**Farbstoffe.** K. Oehler in Offenbach a/M. Verfahren zur Darstellung zweier Diamidobenzenylamidophenylmercaptane. (D. P. 50486 vom 16. Juli 1889, Kl. 22.) Nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> ent-

steht aus Benzenylamidophenylmercaptan  $C_6H_5-C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C_6H_5$  (Ben-

zenylamidothiophenol, Beilstein<sup>2)</sup>) durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein bei 188° schmelzendes, bei der Reduction ein krystallinisches Monoamidoderivat lieferndes Mononitroderivat. Unter geeigneten Bedingungen erhält man aus dem Benzenylamidophenylmercaptan ein Gemenge zweier isomeren Dinitroverbindungen, welche durch Reduction in die entsprechenden Diamidoderivate überführt werden können. Die so erhaltenen Basen gehen durch salpetrige Säure in Tetrazoverbindungen über, welche bei der Combination mit Aminen, Phenolen oder deren Sulfo- bezw. Carbonsäuren Farbstoffe liefern, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade anzufärben. Zur Darstellung der Dinitroverbindungen lässt man auf 1 Molekül Benzenylamidophenylmercaptan in Schwefelsäurelösung 2 Moleküle Salpetersäure einwirken. Nach beendeter Nitrirung giesst man in kaltes Wasser, wodurch die Dinitroverbindung in gelben Flocken abgeschieden wird, die nach dem Abfiltriren und Waschen direct weiter verarbeitet werden können. Das so erhaltene Product besteht aus zwei isomeren Dinitroverbindungen; es ist schwer in Alkohol, leicht in Nitrobenzol löslich. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Rohproductes aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol erhält man gelbliche Nadeln, die bei 218 bis 220° schmelzen, und da sie bei der Reduction zwei isomere Basen liefern, aus einer Molecularverbindung der beiden isomeren Dinitrobenzenylamidophenylmercaptane bestehen. Die Ueberführung der Dinitroverbindungen in die entsprechenden Basen kann mit Hülfe der allgemein bekannten Reductionsmethoden bewirkt werden; man erhält sie in Gestalt krystallinischer Flocken, die ein Gemenge zweier isomerer Basen sind, die als Diamidobenzenylamidophenylmercaptan L und Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S bezeichnet werden sollen. Zur Trennung der beiden Isomeren kann man sich entweder der fractionirten Krystallisation aus Alkohol oder ähnlicher Lösungsmittel bedienen, in denen die Base S schwerer löslich ist als die Base L, oder besser den Umstand benutzen, dass das Oxalat der Base S von heisser, wässriger Oxalsäurelösung nur spurenweise aufgenommen wird, während das Oxalat der Base L dadurch leicht und vollständig gelöst wird. — Das Diamidobenzenylamidophenylmercaptan S löst sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1223.

<sup>2)</sup> Handbuch, II. Aufl., 752.

in Alkohol ziemlich schwer mit blauer Fluorescenz und wird daraus in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $255 - 256^{\circ}$  erhalten. Seine Salze sind gelb gefärbt und meist gut krystallisirbar. Das Chlorhydrat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln; aus seiner wässerigen Lösung wird durch Oxalsäure die Base vollständig als Oxalat, durch Schwefelsäure als Sulfat gefällt, das auch in heissem Wasser ganz unlöslich ist. — Das Diamidobenzeylamidophenylmercaptan L wird aus verdünntem Alkohol, in dem es ebenfalls mit blauer Fluorescenz löslich ist, in Nadeln erhalten, die bei  $208^{\circ}$  schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich als die Base S. Seine gelb gefärbten Salze zeigen namentlich in sauren Flüssigkeiten im Allgemeinen ebenfalls grössere Löslichkeit als die der isomeren Base. Schwefelsäure und oxalsaures Ammoniak, aber nicht freie Oxalsäure, fällen die wässerige Lösung des Chlorhydrats unter Bildung des Sulfats bezw. Oxalats. Die aus der Base L erhaltenen Azofarbstoffe sind erheblich gelbstichiger als die aus der Base S dargetsellten.

O. N. Witt in Westend-Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -Monosulfosäure. (D. P. 50506 vom 5. April 1889, Kl. 22.) Monosulfosäure des  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalins sind bisher nicht bekannt. Eine derartige Säure lässt sich aus der von Witt<sup>1)</sup> beschriebenen und schon von Meldola<sup>2)</sup> und von Griess<sup>3)</sup> beobachteten Amido- $\beta$ -naphtol- $\beta$ -monosulfosäure auf ähnliche Weise erhalten, wie aus dem Amido- $\beta$ -naphtol das  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin ( $\beta$ -Naphtohydrochinon) gewonnen wird, das ist durch Oxydation zu  $\beta$ -Naphtochinonsulfosäure und nachfolgende Reduction.

Die zur Darstellung von  $\beta$ -Naphtochinon aus Amido- $\beta$ -naphtol von Stenhouse und Groves und von Witt benutzten Oxydationsmittel (Kaliumbichromat bezw. Eisenchlorid) sind zur Bereitung der  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -monosulfosäure in praktisch hinlänglicher Weise nicht verwendbar, dagegen eignen sich Salpetersäure, Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Als Beispiel diene die Oxydation mittelst Salpetersäure:

Zu reiner Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 fügt man allmählig und unter Umrühren bei guter Kühlung ihr eigenes Gewicht reiner (durch Auflösen in Natriumbisulfit oder Monosulfit, Filtriren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigter) Amido- $\beta$ -naphtol- $\beta$ -sulfosäure. Dieselbe löst sich unter Gelbfärbung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei goldgelber Krystalle des Ammoniak-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3475.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. soc. 1881, I., 47.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2042.

salzes der  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -monosulfosäure. Diese Krystalle werden abgepresst, sofort in kaltem Wasser gelöst und mit so viel einer Lösung von schwefliger Säure versetzt, dass die zunächst sich sehr dunkel färbende Lösung wieder farblos wird. Diese Lösung wird eingedampft, wobei das Ammoniaksalz der  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -monosulfosäure in weissen, perlgänzenden Blättern sich ausscheidet. Das Ammoniaksalz der  $\alpha\beta$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -monosulfosäure ist ein luftbeständiger, weisser Körper, welcher sich in Wasser leicht löst. Diazoverbindungen reagiren auf diese Lösung unter Bildung von Azofarbstoffen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines geschwefelten Paratoluidins. (D. P. 50525 vom 9. Mai 1888, Kl. 22.) Zur Herstellung der geschwefelten Base werden 10 kg Paratoluidin (2 Mol.) geschmolzen und in dieselben 6 bis 7 kg Schwefel (4 oder mehr Atome) eingetragen; die so erhaltene Schmelze erhitzt man darauf in einem Oelbade auf 220° C. Es beginnt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung. Man steigert die Temperatur bis zu 250° C. und erhitzt so lange, bis mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Es bildet sich eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche, auf Bleche gegossen und pulverisirt, jenes geschwefelte Product darstellt, das bei der Sulfurirung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben (Primulin).

Das vorstehende Patent ist wesentlich identisch mit dem E. P. 6319/88<sup>1)</sup> und zum Theil mit der Dahl'schen Anmeldung D 3362<sup>2)</sup>.

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer neuen Thionaphtolsulfosäure. (D. P. 50613 vom 13. Februar 1889. Zusatz zum Patent 50077<sup>3)</sup> vom 5. Februar 1889, Kl. 22.) Bei dem weiteren Verfolg der in der Patentschrift 50077 beschriebenen Reaction wurde eine neue Thionaphtolsulfosäure durch Erhitzen der  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure) mit Schwefel und Alkali erhalten. Dieselbe wird als Thionaphtolsulfosäure C bezeichnet. Dieselbe wird in gleicher Weise wie die Thionaphtolsulfosäure B erhalten, indem man 5.5 kg des Natronsalzes der  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure aus Naphtionsäure in 50 L Wasser auflöst, mit 4.8 kg Natronlauge von 40° B. versetzt und dieses Gemenge zum Kochen erhitzt. Man trägt sodann 2.5 kg fein gepulverten Schwefel in die siedende Flüssigkeit ein, wobei der Schwefel sich rasch auflöst. Die weitere Verarbeitung geschieht so,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 877.

<sup>2)</sup> Monit scientif. 1888, II.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 123.

wie sie für die Thionaphtolsulfosäure B im Haupt-Patent angegeben ist. — Die freie Thionaphtolsulfosäure C konnte bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz in diesen Lösungen in Form von schleimigen, gelblich weissen Flocken aus. Das Natronsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das für die Thionaphtolsulfosäure C charakteristische Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer stark verdünnten, schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes in grauweissen Flocken aus. Wird die Thionaphtolsulfosäure C mit überschüssigem Alkali längere Zeit gekocht oder bei höherer Temperatur unter Druck erhitzt, so wird sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in dasjenige Thio- $\alpha$ -naphtol umgewandelt, welches auch direct durch Behandeln von  $\alpha$ -Naphtol mit Schwefel erhalten wird.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim (Hessen). Verfahren zur Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamine. (D. P. 50612 vom 5. Januar 1889, Kl. 22.) Von R. Meldola<sup>1)</sup> sind zuerst durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole Farbstoffe von rother bis violetter Nüance erhalten worden. Andererseits stellte O. N. Witt durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosodiäthylanilin auf aromatische Amine Farbstoffe her, deren Nüance als roth, violett, blau oder grün angegeben wird (D. P. 15272 und 19224<sup>2)</sup>). — Durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf *m*-Oxydiphenylamine gelangt man zu Farbstoffen, welche mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle zum Unterschied von oben erwähnten früher dargestellten Farbstoffen rein grau bis tief schwarz und echt gegen Licht, Luft, Säure und Seife färben. Die so erhaltenen Farbstoffe sind ihrer chemischen Natur nach gleichzeitig Derivate des Oxazins und Azoniumverbindungen<sup>3)</sup>. Ausser dem *m*-Oxydiphenylamin eignen sich noch: *m*-Oxyphenyl-*p*-tolylamin, *m*-Oxyphenylxylylamin und Aethoxy-*m*-oxydiphenylamin. Das Verfahren, welches bei der Darstellung der Farbstoffe zur Anwendung gelangt, wird durch folgendes Beispiel erläutert: 7 kg Dimethylanilin werden in 16 kg Salzsäure gelöst und durch 4.5 kg Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, abfiltrirt und gepresst. Den Presskuchen, bestehend aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin, giebt man zu einer Lösung von 3.5 kg Oxydiphenylamin in 20 L Sprit und erhitzt zum Sieden; es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2065 und XIV, 532.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2645 und XIV, 2434.

<sup>3)</sup> Nietzki, diese Berichte XXI, 1736 und Witt, diese Berichte XXI, 719.

tritt alsbald Reaction ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht. Zur Neutralisation des nebenher entstandenen Amidodimethylanilins setzt man 2 kg Salzsäure zu, kocht auf und fällt den gebildeten Farbstoff mit Chlorzink und Kochsalz aus. Derselbe bildet getrocknet ein schwarzes Pulver, das sich im Wasser leicht löst. Anstatt des salzsauren Nitrosodimethylanilins kann man auch ein anderes Salz desselben verwenden, z. B. das schwefelsaure, anstatt Aethylalkohol auch andere Lösungsmittel, z. B. Eisessig, Methylalkohol. Ersetzt man das Nitrosodimethylanilin durch die äquivalente Menge Nitrosodiäthylanilin oder das Oxydiphenylamin durch äquivalente Mengen Oxyphenyltolylamin, Oxyphenylxylylamin etc., ohne an dem Verfahren sonst etwas zu ändern, so entstehen Farbstoffe von fast gleichen Eigenschaften, deren Nüancen nur sehr unbedeutend differiren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Isolirung eines Farbstoffes aus der Indulinreihe. (D. P. 50534 vom 10. Mai 1889, Kl. 22.) Werden zur Indulinschmelze 2 Theile Amidoazobenzol, 2.4 Theile salzsaures Anilin und 5.7 Theile Anilin verwendet, so verläuft der Schmelzprocess sehr rasch, und es entsteht hauptsächlich ein Indulin,  $C_{24}H_{18}N_4$ , von technisch werthvollen Eigenschaften. Das Indulin ist in verdünnten organischen Säuren löslich. Hierauf beruht das Verfahren zur Trennung von den andern Producten der Indulinschmelze. Aus der letzteren werden mit Alkali die freien Basen abgeschieden, und das Gemenge derselben wird mit verdünnter Essigsäure unter Druck ausgekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat enthält alsdann das Acetat des genannten Indulins, welches durch Concentriren der Lösung in Form violetter, matt schimmernder Blättchen gewonnen wird.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Alizarinblaumonosulfosäure aus der Antrachinon- $\beta$ -disulfosäure. (D. P. 50708 vom 11. November 1888. Zusatz zum Patent 50164<sup>1)</sup> vom 21. October 1888, Kl. 22.) In der Patentschrift 50164 ist gezeigt worden, dass das bei der Verschmelzung von Antrachinon- $\alpha$ -disulfosäure zu Flavopurpurin entstehende Zwischenproduct, welches als Dioxyantrachinonmonosulfosäure angesehen werden muss, sich in eine Nitroverbindung und unter Benutzung der daraus zu erhaltenden Amidosulfosäure nach der Skraup'schen Methode in eine Alizarinblaumonosulfosäure überführen lässt, welche die charakteristische Eigenschaft besitzt, Baumwolle auch ohne Anwendung von Bisulfit zu drucken. Mit dem gleichen Effect lässt sich die entsprechende An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3, 165.

thrachinon- $\beta$ -disulfosäure zur Darstellung einer Alizarinblaumonosulfosäure anwenden. Die Darstellung der als Ausgangsmaterial für die neuen Verbindungen dienenden Dioxyanthrachinon- $\beta$ -monosulfosäure geschieht in derselben Weise, wie im Haupt-Patent für die Dioxyanthrachinon- $\alpha$ -monosulfosäure angegeben ist.

**Fette und Seife.** Firma F. C. Glaser in Berlin. Neuerung in der Reinigung von Seifen-Unterlaugen zur Gewinnung von Glycerin. (D. P. 50438 vom 17. März 1889, Kl. 23.) Die rohe Unterlauge wird zunächst durch Aetzkalk (2—3 kg auf 1000 L Lauge) von Seife befreit und bis zur Sättigung mit Chlornatrium eingedampft. Beim Neutralisiren mit Salzsäure scheiden sich noch eiweissartige Substanzen ab, worauf zur Abscheidung von gelöst gebliebenen seifigen Bestandtheilen als basische Metallseifen Salze und darauf Oxyde der Metalle: Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Zinn, Kupfer oder Aluminium hinzugefügt werden. Durch weiteres Eindampfen bringt man in der so gereinigten Lauge das Chlornatrium zum Auskrystallisiren und concentrirt schliesslich auf Rohglycerin.

**Zucker.** C. Steffen in Wien. Auslaugebatterie für Zucker und Zuckerfüllmasse. (D. P. 50188 vom 1. November 1888. Zusatz zum Patent 43484<sup>1)</sup> vom 4. Mai 1887, Kl. 89.) Nach der vorliegenden Neuerung ist ein Centralzellengefäss mit mehreren Nutsch- und Waschgefässen in der Weise verbunden, dass der Inhalt seiner Zellen auf alle Nutschgefässe entleert wird und ebenso der aus sämtlichen Gefässen ablaufende Syrup gemeinschaftlich zur Speisung der Zellen in das Centralzellengefäss zurückgeführt wird. Zur gleichmässigen Vertheilung des Inhalts jeder einzelnen Zelle auf alle Waschgefässe dient vorzugsweise eine durch niedrige Scheidewände in gleiche Theile getheilte flache Rinne, welche über einer Reihe von Nutschgefässen angeordnet ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3, 680.