

Die Bestimmung des Paraffins im Braunkohlentheer, von R. Höland (*Chem. Ztg.* 1893, 1410.) Absoluter Alkohol (99.8 procent.) löst rohen Braunkohlentheer auf und scheidet bei 0° das Paraffin, wenigstens die etwas höher schmelzenden Glieder desselben wieder aus. Ein Verfahren, welches diese Eigenschaft des Alkohols zur Werthbestimmung des Rohtheeres verwendet, wird gegeben. Schertel.

Farbenreactionen von Aminen und Aldehyden ohne Säurezusatz, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 1893, 1413.) Es scheint, als ob die Aldehyde der Oxy Säuren geneigter seien, mit gewissen Aminen ohne Säurezusatz gelbe Farbenreactionen zu erzeugen. Die gelbe Färbung des Piperidins mit Salicylaldehyd und Vanillin wird durch Säuren aufgehoben. Holz wird von freiem Piperidin, wie von angesäuertem, gelb gefärbt. Schertel.

Ueber den Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren durch Farbenreaction, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 1893, 1670.) Verf. konnte noch  $\frac{1}{2}$  pCt. Salzsäure in verdünnter Essigsäure durch die Farbenreaction nachweisen, welche Holz und Phloroglucin bei Gegenwart von Mineralsäuren giebt. Will.

---

## Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. October 1893.

**Allgemeine Verfahren und Apparate.** K. Weitenkampff in Berlin. Verfahren und Apparat zur Abscheidung von in Alkohol, Aether und Chloroform gelösten, festen oder flüssigen Stoffen ohne Verdampfung des Lösungsmittels. (D. P. 69884 vom 11. December 1892, Kl. 12; Zusatz zum Patente 57393<sup>1)</sup> vom 15. October 1890.) Viele in Alkohol, Aether oder Chloroform gelöste Stoffe werden in flüssigem oder festem Zustande ausgeschieden, wenn man die Lösung unter Abkühlung mit Kohlensäure sättigt. Auf diese Weise gelingt die Abscheidung von Fuselölen aus Rohspiritus in flüssiger Form, der wirksamen Bestandtheile des Rhabarbers aus seiner alkoholischen Lösung in fester Form u. s. w.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 88.

Dies Verfahren des Hauptpatentes wird nun in der Weise erweitert, dass man die derart behandelte Lösung ein oder mehrere Filter zur besseren Abscheidung und Reinigung passiren lässt. Hierbei ist Sorge zu tragen, dass auch die Filter gehörig gekühlt werden. Zur Abkühlung und zum Transport der Lösung bezw. der Flüssigkeit dient flüssige Kohlensäure, die durch geeignete Apparateinrichtung nicht verloren geht.

L. Horn in Berlin. Selbstthätiger Spiritus-Messapparat. (D. P. 69339 vom 17. December 1890, Kl. 42.)

L. Pontallié in Malo (Frankreich). Destillirsäule mit Capillarkanälen. (D. P. 69779 vom 23. December 1891, Kl. 12.) Eine Trennung bei verschiedenen Temperaturen condensirbarer Dämpfe lässt sich dadurch bewirken, dass man das Dampfgemisch durch Capillarkanäle leitet. Letztere lassen sich durch dicht neben einander stehende Flächen oder enge Röhren herstellen. Aus einem Vorrathsbehälter gelangt das zu behandelnde Flüssigkeitsgemisch, in einer Schlange durch condensirte Flüssigkeit vorgewärmt, vermittels eines Dampfzerstäubers in die Destillirsäule. In dieser befinden sich eng neben einander die Condensationsflächen bezw. -Bleche. Die an diesen Flächen condensirte Flüssigkeit sammelt sich in einem darunter befindlichen Gefäss und dient daselbst zur Vorwärmung, wie bereits zu Anfang erwähnt ist. Die nicht condensirten Dämpfe gelangen in eine Condensationsschlange.

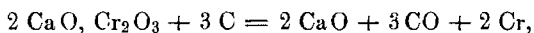
L. A. Enzinger in Worms a. Rh. Filterplatte nebst Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung derselben. (D. P. 69045 vom 26. April 1892, Kl. 6.) Die Filterplatten, welche sich im Wesentlichen aus einer Filtrirschicht aus pappenartig verdichtetem Faserstoff (Cellulose) und einem umschliessenden Rahmen, dessen Innentheil in den Rändern der Filtrirschicht gebettet ist, zusammensetzen, werden hergestellt, indem man den Rahmen in der Mitte seines inneren Randes mit einer dünneren, nach Innen vorspringenden Leiste versieht, auf beiden Seiten mit dem durchfeuchteten Faserstoff bedeckt und letzteren dann durch einen gleichmässig auf alle Theile ausgeübten Druck zu einer festen, die Leiste einschliessenden Pappe verdichtet. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient eine Presse, welche aus einer oberen drehbaren, mittels Schraubenspindel und Kugelbalanciers auf- und niederzuschraubenden perforirten Druckplatte und einer unteren, sich auf Schraubenfedern stützenden, perforirten Gegendruckplatte besteht. Der Filterplattenrahmen wird auf letztere gelegt und auf diese ein in den Seitenwandungen mit vielen Löchern versehener, bodenloser Kasten aufgesetzt. In diesen Kasten wird der Papierstoff in nassem Zustande eingeführt und durch Herunterschrauben der oberen Druckplatte in

Folge des Widerstandes der Schraubenfedern der Gegendruckplatte gleichmässig in den Filterplattenrahmen zu beiden Seiten der Leiste eingedrückt und zu einer festen, gleichförmigen Masse zusammengespreßt, wobei das Wasser durch die Löcher der oberen und unteren Druckplatte herausgedrückt wird und abfließt.

**H. Stier** in Zwickau i. S. Verfahren zum Desinficiren bezw. Klären städtischer und industrieller Auswurfstoffe und Abwässer. (D. P. 69631 vom 4. August 1891, Kl. 12.) Durch das Verfahren soll ausser der Desinfection der Abfallstoffe eine Verwerthung der bei der Theer- und Oelindustrie erhaltenen Abfallsäure erreicht werden. Zur Herstellung des Desinfectionsmittels erhitzt man thonerdehaltiges Material mit der Abfallsäure und erhält eine Thonerdelösung, der, in gelöstem sowie ungelöstem Zustande, die in der Säure vorhandenen antiseptischen Stoffe beigemischt sind. Mit dieser Mischung behandelt, geben die zu reinigenden Abwässer sofort flockige Niederschläge, die, in gleicher Weise wie die geklärte Flüssigkeit, durch die gleichzeitig dargebotenen, antiseptischen Stoffe vor weiterer Zersetzung geschützt werden.

**Metalle.** **J. Sachse** und **E. Richter** in Berlin. Röstung von Zinkblende. (D. P. 69669 vom 24. August 1892, Kl. 40.) Die zu röstende Zinkblende wird auf Rothgluth erhitzt und sodann bei fortdauernder Erwärmung mit fein vertheiltem, tropfbar flüssigem Wasser bespritzt. Durch die hierbei stattfindende plötzliche starke Abkühlung des glühenden Erzes wird eine sehr weitgehende Lockerung des Gefüges der einzelnen Erzkörner bewirkt, wodurch man eine sehr rasche und vollständige Röstung des Erzes erzielt.

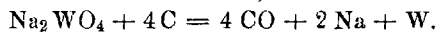
**Sternberg & Deutsch** in Grünau bei Berlin. Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan, Wolfram aus ihren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen. (D. P. 69704 vom 23. November 1890, Kl. 12.) Beim Glühen von Erdalkalisauerstoffverbindungen des Chroms u. s. w. mit Kohle auf 1000—1400° C. spaltet sich Erdalkalioxyd ab, während unter Entweichen von Kohlenoxyd das Chrom u. s. w. zu Metall reducirt wird, z. B.



oder



Bei Anwendung von Metallsauerstoffverbindungen der Alkalien werden gleichzeitig letztere zu Metall reducirt, z. B.



Letztere Reaction kann benutzt werden, um Eisen durch oberflächliche Legirung mit Chrom, Wolfram u. s. w. zu verstählen.

**Metallsalze.** **Grabau's Aluminiumwerke** in Trotha bei Halle a/S. Verfahren zur Darstellung von reinem Fluoraluminium. (D. P. 69791 vom 20. August 1892, Kl. 12.) Zur

Darstellung von reinem, namentlich von silicium- und eisenfreiem Fluoraluminium, das für die Fabrication völlig reinen Aluminiums unentbehrlich ist, wird in verdünnte Flusssäure oder Kieselflusssäure möglichst eisenarmer, gepulverter calcinirter Thon eingetragen, wobei gewisse Concentrationsverhältnisse sowie Temperaturgrade — auch bei der Calcinirung — innezuhalten sind. Das heisse Reaktionsgemisch muss neutral reagiren. Es wird rasch abgekühlt und filtrirt.

Grabau's Aluminiumwerke in Trotha bei Halle a/S. Verfahren zur Darstellung von eisenfreiem Fluoraluminium aus eisenoxydsalzhaltigen Fluoraluminiumlösungen (D. P. 70155 vom 20. August 1892, Kl. 12.) Nach diesem Verfahren wird eisenfreies Fluoraluminium erhalten, ohne dass vorher aus seiner Lösung verunreinigendes Eisenoxydsalz abgeschieden wird. Man behandelt die betreffende Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch gelöstes Blei, Arsen u. s. w. gefällt und vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird. Die filtrirte, schwach angesäuerte Lösung wird dann auf 0° abgekühlt, in Folge dessen das reine Fluoraluminium in Krystallen sich ausscheidet.

**Chlor und Alkalien.** C. Kellner in Manchester (Grafsch. Lancaster, Grossbritannien). Verfahren zur Steigerung der chemischen Energie des Chlorgases. (D. P. 69780 vom 5. Februar 1892, Kl. 75.) Das Chlorgas wird in trockenem Zustande der Einwirkung eines hochgespannten, in rascher Folge umkehrenden elektrischen Wechselstromes oder eines hochgespannten, häufig absetzenden Gleichstromes unterworfen, indem man den Strom entweder als »dunkle Entladung« oder als Funkenstrom durch das Chlorgas sendet. Zur Ausführung des Verfahrens können im Allgemeinen alle zur Umwandlung von Sauerstoff in Ozon dienlichen Vorrichtungen Benützung finden. Eine sehr zweckmässige Einrichtung setzt sich aus einer Anzahl von dünnwandigen, röhrenförmigen oder flach-trogförmigen, mit gut leitendem Material (Flüssigkeiten, Metallspäne etc.) gefüllten Glaszellen zusammen, welche die Elektroden aufnehmen und in einem gemeinsamen Kasten so zu einander angeordnet sind, dass zwischen ihnen ein Kanal zum Durchleiten des Chlorgases belassen bleibt. Das nach diesem Verfahren behandelte Chlorgas kann zur Herstellung von Chlorpräparaten oder zu Bleichzwecken Verwendung finden und zeichnet sich in allen Fällen durch eine dem gewöhnlichen Chlor weit überlegene Reactionsfähigkeit aus.

A. L. Lawton in Rochester (Staat New York) und W. S. Dodge in Washington (District Columbia, V. St. A.). Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Kochsalz durch Schmelzen. (D. P. 69592 vom 24. Mai 1892, Kl. 62.) Das Salz wird in einem Behälter geschmolzen, welcher mit einem basischen,

unschmelzbaren, die Bildung von Natriumsilicat in dem Futter und damit die Zerstörung der Behälterwandungen verhindernden Material, einer Mischung von 4 Theilen Erdalkali und 1 Theil eisenfreiem Thon, ausgekleidet oder daraus hergestellt ist. Dem Salze kann vor, während oder nach der Schmelzung ein Erdalkali oder ein Carbonat oder ein Silicat desselben oder ein Alkali zugesetzt werden. Diese Stoffe verbinden sich mit dem Thon, mit welchem das Steinsalz einiger Minen verunreinigt ist, zu einer schweren Schlacke und setzen sich als solche, die übrigen Verunreinigungen mit sich ziehend, zu Boden. Ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Ofen ist gekennzeichnet durch einen abwärts geneigten Kanal, in welchem das zu reinigende Salz auf Stufen von oben abwärts gleitet und welcher mit einem parallel hierzu verlaufenden Rauchabzug auf der einen Seite und einem ebenfalls hierzu parallel laufenden Heizkanal auf der anderen Seite derart in Verbindung steht, dass die Heizgase aus dem Heizkanal durch das herabgleitende Salz hindurch und demselben entgegen in den Rauchabzug gelangen können.

· E. Andreoli in London. Elektrolytische Vorrichtung. (D. P. 69720 vom 31. December 1892, Kl. 75.) Die übliche Scheidewand (Diaphragma) in elektrolytischen Zellen ist aus gut leitendem Stoff (z. B. poröser Kohle oder Drahtgaze) hergestellt und mit der Kathode leitend verbunden und zwar vermittels eines Leiters, der geringeren Querschnitt hat als derjenige, welcher die Kathode mit der Stromerzeugungsmaschine verbindet; solche Scheidewände, Hülfskathoden genannt, setzen dem elektrischen Strom nur einen geringen Widerstand entgegen und werden durch den infolge ihrer elektrischen Verbindung mit der Hauptkathode sich abscheidenden Wasserstoff gegen chemische Angriffe geschützt. Damit dieser Schutz nach Unterbrechung des Stromes fortbesteht, ist die Hülfskathode noch mit dem negativen Pol einer besonderen Batterie verbunden, an deren positiven Pol die Anode angelegt ist. Die Hülfskathode kann die Gestalt eines Troges haben, in welchem die Anode von irgend welcher Form angeordnet ist, und wird als solcher, oben abgedeckt, in der Weise in den als Hauptkathode dienenden elektrolytischen Behälter eingesetzt, dass er ganz oder nur zum Theil unter der Flüssigkeit steht. Um die Leitung zu erhöhen, kann der Zwischenraum zwischen beiden Behältern mit zerstoßener Kohle, Koks oder Metallspähnen gefüllt sein; die Hülfskathode selbst kann ausser aus poröser Kohle gebildet werden aus zwei in einander gesetzten Kufen aus Drahtgaze, unter Belassung eines Zwischenraumes, der mit einem leitenden Stoff ausgefüllt wird. Die Hilfs- und Hauptkathode können auch aus plattenförmigen Körpern bestehen und werden dann innerhalb eines Behälters zu den ebenfalls plattenförmig gestalteten Anoden parallel angeordnet, wobei der eine Anode einschliessende Raum zwischen zwei Hülfskathoden abge-

deckt ist und wobei diese Räume ganz oder nur zum Theil unter der Flüssigkeit stehen.

J. L. C. Eckelt in Berlin. ' Ammoniak-Destillations-Apparat. (D. P. 69825 vom 26. April 1892, Kl. 75.) Ein als Hahnküken ausgebildetes Ueberlaufrohr dient zur Verbindung zweier über einander angeordneter Behälter eines Ammoniak-Destillationsapparates, wodurch es ermöglicht ist, das ziemlich erschöpfte Ammoniakwasser aus dem oberen Behälter nach dem unteren fließen zu lassen, während nach einer von aussen bewirkten Drehung des Ueberlaufrohres auch der Kalkschlamm aus dem oberen in den unteren Behälter abgeführt wird, um ihn hier einer Nachkochung unterziehen zu können. Die im unteren Behälter sich noch entwickelnden Ammoniakgase gehen durch ein Rohr nach dem oberen Behälter, vereinigen sich hier mit den Ammoniakgasen dieses Behälters und durchstreichen schliesslich die aufgesetzte Colonne gewöhnlicher Construction.

**Künstliche Steine und Mörtel, plastische Massen.** H. A. Majewski in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines marmorähnlichen Kunststeins aus Gypsstein. (D. P. 69527 vom 10. Mai 1892, Kl. 80.) Das Härten des entwässerten Gypses durch Tränkung mit Lösungen gut krystallisirender Salze bereitet in sofern Schwierigkeiten, als die Salzlösungen bereits an der Oberfläche auskrystallisiren und so das weitere Eindringen der Flüssigkeit in das Innere verhindern. Dieser Uebelstand wird dadurch beseitigt, dass der entwässerte Gypsstein zunächst in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfid ( $K_2SO_3$ ) getaucht und dann in die Lösung des mit Gyps eine Doppelverbindung gebenden Salzes gelegt wird. Das Kaliumsulfid dient als Leitflüssigkeit für die Salzlösung in das Innere des Gypssteins. Zur Herstellung farbiger Steine, mit Hülfe anorganischer Farbstoffe, wird die eine, den Farbstoff liefernde Componente der Leitflüssigkeit, die andere der zur Härtung dienenden Salzlösung zugesetzt, oder beide Farbcomponenten werden mit der Leitflüssigkeit nach einander eingeführt.

La Roy Freese Griffin in Troy (Staat New York). Verfahren zur Herstellung eines Mörtels. (D. P. 69874 vom 3. November 1892, Kl. 80.) Leim wird in heisser Sulfitablauge, welche bei Zubereitung von Holzfaser zur Papierfabrication in dem sogenannten Celluloseprocess gewonnen wird, gelöst und nach dem Erkalten mit Gyps, Faserstoffen und Sand oder Marmor oder Schieferpulver gemischt. Der Mörtel leitet die Wärme schlecht und eignet sich zum Verputzen von Wänden.

Horn & Frank in Berlin. Verfahren für die Nachbildung von Blumen u. dergl. aus plastischer Masse. (D. P. 69085 vom 23. September 1892, Kl. 39.) Von dem Naturstück

oder einem Theil desselben wird in flachem Zustande ein Gypsabdruck genommen, der als Form für einen Abdruck aus Guttaperchamasse dient, worauf diesem Abdruck durch Biegen die der Natur entsprechende Lage gegeben und das so gewonnene Modell für eine zweite Gypsform benutzt wird, worin die ebenfalls aus Guttaperchamasse herzustellenden Gebrauchstheile abgeformt werden.

**Gespinnstfasern, Papier.** A. Mitscherlich in Freiburg i/B. Verfahren und Maschine zur Herstellung spinnbarer Fasern aus Holz. (D. P. 69217 vom 9. Juni; II. Zusatz zum Patent 60653 <sup>1)</sup> vom 1. Februar 1890, Kl. 29.) Es wurde für zweckmässig befunden, das Holz vor seiner Bearbeitung mit gerippten Walzen mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln, wodurch neben einer helleren Farbe des Holzes ein Aufweichen der inkrustirenden Substanz und hierdurch eine leichte Zerfaserung des Holzes bewirkt wird. Eine weitere Verbesserung des Hauptpatentes stützt sich auf die Beobachtung, dass diejenigen Seiten der gespaltenen Brettchen, auf denen die dunklen Theile der Jahresringe hervorspringen, unter dem Druck der gerippten Walzen weniger leicht Sprünge erhalten, als die anderen Seiten, auf denen die Jahresringe mehr zurücktreteten. Es werden deshalb für den Durchgang zwischen den Walzen zwei oder mehrere Brettchen so aufeinander gelegt, dass die Seiten mit den dunklen Theilen der Jahresringe mit den Rippen der Walzen in Berührung kommen, während die anderen Seiten innerhalb sich befinden. Die Lagerung der Walzenpaare ist zweckmässig eine solche, dass die oberen Walzen in nach oben durch Schlittenbewegung verschiebbaren Lagern mittels Kautschukstücken und Schrauben, je nach Wunsch, elastisch stärker oder schwächer auf die unteren Walzen gepresst werden. Nach genügend langem Walzen der Brettchen (bis sich die Fasern durch das ganze Brettchen mit den Fingern von einander trennen lassen) werden behufs Abziehens der Fasern über dieselben scharfkantige schmale Gegenstände oder stumpfe, mit längsgerichteten Rauigkeiten, mit einigem Druck in der Richtung der Faser so hinweggeschoben, dass meist neue Theile des Werkzeuges mit dem Holz in Berührung kommen; je nach Druck, Beschaffenheit des Instruments und der vorgeschrittenen Zerfaserung des Holzes findet eine Loslösung gröberer oder feinerer Fasern statt. Zu dieser Operation dient eine Maschine, mittels welcher die auf einer rotirenden horizontalen Scheibe ruhenden gewalzten Brettchen unter einer Anzahl von mit Messern versehenen Schlitten fortbewegt werden. Die Schlitten sind durch Scharniere nach oben beweglich und ruhen mit ihrem ganzen Gewicht, welches durch aufgelegte Metallplatten verstärkt werden kann, auf der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 399 und 26, 3, 655.

rotirenden Platte. Geeignet angebrachte sogenannte Kratzen entfernen die losgelösten Fasern von den Messern und machen diese so für weiteres Abziehen geeignet. Für das Loslösen der Fasern von dem gewalzten Brettchen kann auch eine Maschine verwendet werden, welche aus etwa 40 Walzenpaaren, abwechselnd je ein Paar mit geschärften Rippen und dann ein solches mit abgerundeten Rippen, besteht. Die Walzen letzterer Art führen die Brettchen langsam zwischen den Walzenpaaren mit geschärften Rippen hindurch, welche sich mit grösserer Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung bewegen und mit schwachem Druck über das Holz hinweggehen, um hierdurch die oberflächlichen Fasern abzuziehen. Für diese verschiedenen Operationen des Loslösens der Fasern von dem Holze, sowie für die weitere Verarbeitung desselben empfiehlt es sich, dieses mit Wasser allein oder erst mit Wasser und dann mit Oel zu durchtränken.

W. Wolter in Berlin. Verfahren zur Herstellung farbiger Tiefprägung auf Leder, Pappe u. dergl. (D. P. 69729 vom 5. Mai 1892, Kl. 15.) Gut geleimtes und satinirtes Papier überzieht man mit einer farbigen Masse z. B. einem Gemisch von Zinkweiss, Barytweiss oder Bleiweiss, Wasser, Gelatine und Glycerin und benutzt das überzogene Papier genau wie Blattmetall, indem man es mit der überstrichenen Seite auf den zu prägenden Gegenstand legt und mit einem erhitzten Stempel aufpresst, wobei die farbige Masse sich vom Papier auf den gepressten Gegenstand überträgt.

C. F. Jozz in Brüssel. Verfahren zur Herstellung eines Ueberzuges aus Papier, Gewebe u. dergl. auf Metallplatten. (D. P. 69748 vom 27. November 1892, Kl. 55.) Auf einer der beiden Flächen einer Metallplatte wird eine Oxydschicht erzeugt, welche in der Weise fixirt wird, dass auf dieselbe eine Lösung von Albumin (120 g) und Wasser (1000 g), welches etwa 3 pCt. doppelchromsaures Natron bzw. Ammoniak oder Alaun enthält, aufgetragen wird. Auf die so behandelte Fläche, wird Papier oder Gewebe gebracht, das mit einer aus den schwefelsauren Salzen von Barium, Zink, Blei, Magnesium, Aluminium etc. bestehenden und mit Klebstoff versehenen Farbschicht bedeckt wird, worauf die mit Papier oder Gewebe versehenen Metallflächen nach dem Anfeuchten der Papier- bzw. Gewebeüberzüge einem starken Druck ausgesetzt werden.

**Brenn- und Leuchtstoffe.** M. Hempel in Berlin. Rotirender Gaswäscher. (D. P. 69604 vom 13. September 1892, Kl. 26.) Der Gaswäscher besteht aus einer nach Art der Gasuhrtrommeln construirten Trommel, welche durch den Gasstrom in Drehung versetzt wird und diese einer mit ihr auf gemeinsamer Welle aufgeketteten Horden- oder Stabtrommel mittheilt, wodurch die Leisten der letzteren gegen den hindurchpassirenden Gasstrom eine Stosswirkung



ausüben, welche denselben zwingt, seinen Theer- und Ammoniakgehalt niederzuschlagen, und ihn zugleich durch das Ammoniakwasser führt, so dass er eine vollkommene Waschung erfährt. Die Zahl der Trommelumdrehungen und somit das mehr oder weniger rasche Durchführen der Hordentrommel durch das Waschwasser entspricht somit der Menge, bezw. der Geschwindigkeit des zugeführten Gases, welches schliesslich durch die Seitenwandungen der Hordentrommelwand in die Leitung entweicht.

**Gährungsgewerbe.** Brewing Improvement Company in Maywood, Grafschaft Bergen, Staat New-Jersey (V. St. A.) Verfahren zur Behandlung des Hopfens mittels erhitzter Luft bezw. Gasen und Herstellung von Extract aus nach diesem Verfahren behandeltem Hopfen. (D. P. 70051 vom 3. Juli 1892, Kl. 6.) Der Hopfen wird, zweckmässig in zerrissenem Zustande, der Einwirkung allmählich stärker erhitzter Luft, bezw. Gasen bis zu einer Temperatur von mindestens  $100^{\circ}$  C so lange ausgesetzt, bis der Hopfen nicht nur vollkommen getrocknet ist, sondern weiterhin noch eine Röstung erfährt, zum Zwecke, denselben behufs Conservirung und Verbesserung von allen flüchtigen Bestandtheilen zu befreien und insbesondere das Hopfenbitter in Wasser und Bier vollständig löslich zu machen. Aus dem auf angegebene Weise präparirten Hopfen werden entweder durch Einweichen, Auslaugen oder Abkochen oder mittels irgend einer andern Extractionsmethode Extracte hergestellt.

J. Künemann im Haag (Holland). Gährverfahren. (D. P. 70141 vom 10. April 1891, Kl. 6.) Die erste Mutterhefe wird, und zwar nur bei Beginn des Betriebes, dargestellt, indem man die Maische, zum Zweck der Einleitung ihrer Selbstgährung und einer reichlichen Aufnahme von Sauerstoff, in einem flachen Bottich der Säuerung überlässt, deren Grad je nach den verarbeiteten Rohstoffen ein verschiedener sein muss, und dann so lange mit frischer, süsser Maische versetzt, bis eine regelmässige Kohlensäure-Entwicklung eingetreten ist. Diese gährende Maische wird als Mutterhefe zur regelmässigen Kultur des Fermentes benutzt, indem man dieselbe der Hauptmaische im Bottich zusetzt, nachdem in letzterer eine regelmässige Gährung eingeleitet ist, hiervon aus dem oberen Theil des Bottichs unter Zurücklassung des Bodensatzes bezw. der schweren Hefe die Mutterhefe für das nächste Maischquantum, ohne vorübergehende Durchmischung, entnimmt und dies für jede Maische wiederholt.

**Zucker.** A. Wernicke in Halle a. S. Kohlensäurevertheiler für die Saturationsgefässe der Zuckerfabriken. (D. P. 69544 vom 11. November 1892, Kl. 89.) Der Apparat, durch welchen die Kohlensäure im Zuckersaft vertheilt wird, besteht aus

zwei mit einander durch Wände verbundenen kastenartigen Vertheilern und je vier oder mehr ungleich hohen Wänden, welche mit muldenförmigen Ausschnitten versehen sind. Die durch das Zuführungsrohr eintretende Kohlensäure stösst auf eine Prellwand und bewegt sich im Kreise durch die beiden Vertheilerkasten hindurch, indem sie durch Passiren der Ausschnitte in der Zuckerlösung verteilt wird.

E. Levy-Samson in Paris. Stetig wirkende Schleuder. (D. P. 69464 vom 6. April 1892, Kl. 89.) Bei dieser Schleuder wird das zu behandelnde feuchte Material, speciell Füllmasse der Zuckerfabriken, beständig in der Mitte der Schleuder eingeführt, durch Vermittlung von Flügeln innerhalb der Trommel an dem inneren Umfang des Siebmantels entlang befördert und nach dem Ausschleudern der Flüssigkeit sowie nach dem Decken oder Auswaschen selbstthätig aus der Trommel entfernt.

J. Schwager in Berlin. Gegenstromkühler. (D. P. 69502 vom 10. Juli 1892, Kl. 89.) Der Kühler besteht aus senkrechten oder geneigten Kanälen, welche durch abwechselnde Nebeneinanderreihung ebener und profilirter, durchbrochener Bleche oder Drahtgewebe gebildet und von der aufsteigenden Kühlluft durchstrichen und in Gegenrichtung mit dieser von der zu kühlenden Flüssigkeit berieselt werden.

Nahrungsmittel. G. Dupont-Dennis in Nantes. Verfahren und Apparat zur Conservirung von Hülsenfrüchten. (D. P. 69466 vom 1. Juni 1892, Kl. 53.) Die getrockneten Hülsenfrüchte werden in einem mit siebartigen Wandungen versehenen Behälter in kaltes Wasser eingesetzt, mit diesem unter allmählicher und regelmässiger Temperatursteigerung während  $2\frac{1}{2}$  Stunden bis auf  $50^{\circ}$  erwärmt, hierauf in eine gesättigte Kochsalzlösung von  $50^{\circ}$  gebracht und schliesslich abgekocht. Das Abkochen geschieht in schalenförmigen Büchsen mit luftdicht in einen, unten mit Oeffnungen versehenen Cylinder eingesetztem Boden und darüber in einer Entfernung von 2 cm angeordnetem starken Drahtsieb, auf welches die Hülsenfrüchte zwischen gut durchfeuchteten Tüchern gelegt werden. Nach dem Aufgiessen von Wasser auf die Hülsenfrüchte werden die Büchsen mit einem Deckel aus Eisenblech verschlossen, mittels Hanfschnur abgedichtet und in einen cylindrischen, mit fester Bodenplatte und mit einer mittels Schraube auf und nieder zu bewegenden Deckplatte versehenen Behälter übereinander eingesetzt. Durch Niederdrücken der Deckplatte werden die verschiedenen Büchsen gegeneinander angepresst, die Deckel werden an die Hanfschnüre angeedrückt, so dass ein wasserdichter Verschluss der Büchsen hergestellt wird. Sodann wird der ganze Behälter in einem geschlossenen Kessel  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang der Einwirkung des Dampfes bei einer Temperatur von  $102^{\circ}$  ausgesetzt, wobei der Dampf durch die in dem

unteren cylindrischen Theil der Büchsen angeordneten Löcher eintritt, und die Wärme gleichmässig auf Seitenwände, Boden und Decke der einzelnen Gefässe vertheilt wird.

W. Schönau in Hamburg. Verfahren zum Frischhalten von Fischen. (D. P. 69710 vom 5. Mai 1892, Kl. 53.) Frische Fische, frisches Fischfleisch, getrocknete Fische oder Fischmehl werden mit Steckrübenmasse oder einem verwandten Stoff in Schichten auf Horden bezw. feingemaschten Platten abgedämpft, hierauf die Dämpfmasse nochmals mit Steckrübenmaterial oder einem ähnlichen Stoff vermischt und nach dem Formen in passende Stücke gebacken bezw. gedörrt.

Popp & Becker in Frankfurt a. M. Sterilisiren von Flüssigkeiten. (D. P. 69824 vom 29. Juli 1892, Kl. 53.) Zur Sterilisirung von Flüssigkeiten wird direct Wasserdampf durch die zur Vermeidung der Condensation desselben Wasserdampfes auf die geeignete Temperatur erhitzten Flüssigkeiten geleitet, wobei durch seitliche Einführung des Dampfes in das Gefäss eine energische Bewegung der Flüssigkeiten verursacht wird und letztere vor localer Ueberhitzung geschützt werden. Eine etwaige theilweise Condensation des Dampfes wird dadurch wieder unschädlich gemacht, dass man unter Verringerung der Dampfströmung und Erhaltung der sonstigen Heizung ein Vacuum über der zu sterilisirenden Flüssigkeit erzeugt.

G. Thon in Görlitz. Herstellung eines aromatischen Kaffeeersatzes aus Gerste. (D. P. 69868 vom 2. October 1892, Kl. 53.) Zur Herstellung des Kaffeesurrogates wird Gerste mit wenig alkoholischem Ammoniak gemischt und nach Zusatz von etwas kohlensaurem Natron geröstet. Das Röstproduct wird hierauf mit entsprechenden Mengen von Zuckercouleur, gerbstoffhaltigem Wein und gemahlener Eichel versetzt und gemahlen.

Berlin, den 30 October 1893.

**Harze und Fette.** E. Schaal in Feuerbach bei Stuttgart. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung harter, harzartiger Körper. (D. P. 69441 vom 2. Februar 1890; II. Zusatz zum Patente 32083<sup>1)</sup> vom 25. September 1884, Kl. 23.) Statt des Kolophoniums und der festen Petroleumsäuren, welche nach dem Verfahren des Hauptpatents als Harzsäuren durch Vereinigung mit Alkoholen harzartige Körper ergeben, lassen sich auch Kopalharze, welche im geschmolzenen Zustande zum grössten Theil in Alkalien löslich sind, nämlich Manilla-, Kauri- und Anime-Harze, und ebenso andere alkalilösliche Coniferenharze, als Kolophonium, nämlich Bur-gunderharz und rohes Fichtenharz verwenden. Die Kopal- und Anime-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3, 674 und 20, 3, 156.

Harze werden erst in bekannter Weise für sich geschmolzen, dann mit 25—50 pCt. Kolophonium oder Fichtenharz, und wenn die Masse zu strengflüssig sein sollte, mit 10—30 pCt. Leinöl versetzt. Statt der nach einzelnen Beispielen des Hauptpatents zu verwendenden Alkohole lassen sich auch äquivalente Mengen Glycerin oder Mischungen von Mannit oder Glycerin anwenden, welche man bei einer Temperatur von 180—280° C. mit beliebigen Harzsäuren verbindet, am besten bei  $\frac{1}{2}$  bis 2 Atm. Druck unter Entfernung des sich bildenden Wasserdampfes oder in einem Strom indifferenten Dämpfe oder Gase. Um möglichst harte und rein harzartige Körper zu erzielen, destillirt man die Robproducte statt im Vacuum in einem Strom indifferenten Dämpfe oder Gase bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck und versetzt schliesslich solche Harze, welche zur Bereitung von schnell trocknenden Lacken dienen sollen, am Schluss der Destillation mit  $\frac{1}{2}$  bis 2 pCt. Blei- und Manganverbindungen, z. B. Mennige und Braunstein, erhitzt bis zur Lösung und lässt das Gemenge, wenn man es nicht sofort weiter verarbeiten will, auf flachen Blechen erstarren.

O. K. Thomassen in Christiania. Apparat zum Reinigen von gebrauchtem Oel. (D. P. 69444 vom 31. December 1891. Kl. 23.) Der Apparat besteht aus mehreren über einander angeordneten Behältern, von welchen der obere mit zwei horizontalen Filtrirsieben und, wie auch der mittlere Behälter, mit einem herausnehmbaren, verticalen Siebfalter versehen ist, welche unabhängig von einander benutzt werden können. Bei den letzteren Siebfiltern werden die Filtertücher zwischen Drahtgeweben gehalten und zur Verhinderung des Oeldurchflusses an den Kanten auf an die Behältertheile angepresste Rahmen gespannt. Der untere Behälter des Apparates enthält ein anderweitig bekanntes Drahtfilter. Dasselbe besteht aus Rohrstücken, in welche Saugdochte etwa in halber Länge eingezogen sind, welche durch Capillarwirkung das fast klare Oel ansaugen und durch Abtropfen wieder abgeben.

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen. Herstellung eines niedrig schmelzenden, neutralen Wollfetts aus Suinter. (D. P. 69598 vom 16. August 1892, Kl. 23.) Das von den Waschmaschinen ablaufende Wollwaschwasser wird nach seiner Befreiung von Thon, Sand und Wollfasern in grossen Behältern zunächst nach Patent 41557 <sup>1)</sup> mittels saurer Chlorcalciumlösung gefällt, indem hierbei die erforderliche Menge Säure nach der durch Analyse genau ermittelten Menge Alkalicarbonat in Wasser festgestellt wird. Der hierbei sich absetzende Suinter, ein Gemisch von Schmutzbestandtheilen der Wolle mit Erdkaliseifen sowie mit niedriger oder höher schmelzenden Wollfetten, welcher sich in möglichst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3, 112.

dichter Form ablagern muss, wird mittels gewöhnlichen Wassers oder wässriger Lösungen von indifferenten Salzen, wie Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, oder mittels geklärten Wollwaschwassers einer Schlämmung unterworfen und dadurch in ein zwischen 25 und 36° C. schmelzendes reines neutrales Wollfett einerseits und ein Gemisch von Erdalkaliseifen nebst höher schmelzendem Wollfett andererseits getrennt. Das Wasser darf den Schlämmapparat, welcher aus einem Kessel mit einem Vertheilungs-Rohrnetz besteht, nicht zu schnell durchlaufen. Das specifisch leichte niedrig schmelzende Wollfett trennt sich bei richtig durchgeführter Schlämmung schliesslich vollständig von den specifisch schwereren Erdalkaliseifen und höher schmelzendem Wollfett; der Schlämmprocess wird erleichtert, wenn man durch Zusatz der oben genannten Salze das specifische Gewicht des Schlämmwassers auf 1.02 bis 1.04 bringt oder statt dessen das nach der Abscheidung des Suinters übrigbleibende Wollwaschwasser benutzt, welches infolge seines Gehalts an Salzen schon dieses specifische Gewicht besitzt. Die Ausbeute an niedrig schmelzendem Wollfett beträgt je nach der Strömungsgeschwindigkeit des Schlämmwassers 2 bis 5 pCt. vom gesammten Wollfett.

**Leder.** Fr. N. Turney in Nottingham (England). Verfahren zur Entfettung von Leder. (D. P. 69406 vom 31. December 1891, Kl. 28). Die zu entfettenden Häute oder Lederstücke berieselt man in einem geschlossenen Behälter mit einem Fettlösungsmittel, entfernt darauf den Dampf des letzteren durch warme Luft, condensirt ihn zum Wiedergebrauch und führt schliesslich zur Trocknung einen Strom reiner Luft über die Lederstücke. Es wird abwechselnd ein Posten Leder mit Lösungsmittel behandelt, während ein anderer Posten getrocknet wird, so dass das Verfahren sich zur schnellen Verarbeitung sehr grosser Mengen Leder eignet. Das Leder wird mit Metallstiften in hölzernen Rahmen aufgehängt und mit diesen in den Entfettungsbehälter gebracht.

**Organische Verbindungen, verschiedene.** Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylid-Chloroform,  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ [2] O \end{smallmatrix})_4 \cdot 2CHCl_3$ . (D. P. 69708 vom 13. April 1892, Kl. 12.) Man lässt heissgesättigte Chloroformlösungen des nach dem Patent 68960 <sup>1)</sup> erhältlichen Salicylids krystallisiren oder kocht das Salicylid mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Chloroform. Das Salicylid-Chloroform krystallisirt in prachtvollen durchsichtigen Krystallen  $(C_{28}H_{16}O_8 + 2CHCl_3)$ , die beim Liegen an der Luft und noch rascher beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3 651.

Erhitzen unter Abgabe des Chloroforms verwittern. Es soll für therapeutische Zwecke verwendet werden.

W. H. Higgin in Great Lever Bolton (Grafsch. Lancaster, England). Verfahren zur Herstellung von essigsäurem Natrium aus den Abwässern der Zellstoff-Fabrication. (D. P. 69786 vom 8. Mai 1892, Kl. 12.) Um die bei der Behandlung von Espartogras, Stroh, Holz u. s. w. mit Natronlauge entstehenden alkalischen Abfallwässer auf essigsäures Natrium zu verarbeiten, wird die aus dem Faserkochapparat abgezogene Lauge zur Trockne eingedampft und vorsichtig auf höchstens einige Grad unter der Zersetzungstemperatur des essigsäuren Natriums erhitzt. Als besonders vorteilhaft hat sich die Innehaltung einer Temperatur von 400° C. erwiesen. Durch Auslaugen des verkohlten Productes erhält man genanntes Salz in Lösung.

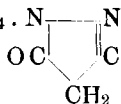
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von 1. Phenyl. 2. methyl. 5. pyrazolon. (D. P. 69883 vom 9. December 1892, Kl. 12.) Der von Wislicenus (Ann. d. Chem. 246, 306) entdeckte Oxalessigäther verhält sich als  $\beta$ -Ketonsäureäther gegen Phenylhydrazin ebenso wie der Acetessigäther; durch Erwärmen entsteht unter Wasser- und Alkoholabspaltung der Phenylpyrazoloncarbonsäureäther. Dieser liefert durch Methylierung (mit Methyljodid und Methylalkohol) den bei 86° schmelzenden Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther,  $C_2H_5CO_2C:CH.CO$

$CH_3\dot{N} \text{---} \dot{N}C_6H_5$ ; derselbe ist leicht löslich in kaltem Wasser und zeigt Rothfärbung durch Eisenchlorid. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure (schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, ebenso in heissem Alkohol) und schliesslich durch Erhitzen auf 200° oder durch Destillation im Vacuum mit oder ohne Barythydrat das niedere Homologe des Antipyrins, das Phenylmethylpyrazolon,  $CH:CH.CO$   
 $CH_4\dot{N} \text{---} \dot{N}C_6H_5$ . Dieses schmilzt bei 117°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie Antipyrin; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag.

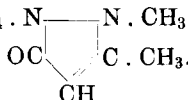
J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxyphenyldimethylpyrazolon. (D. P. 69930 vom 23. November 1891, Kl. 12.) *p*-Methoxyphenylhydrazin, erhalten durch Einwirkung reducirender Mittel auf die aus *p*-Amidoanisol erhältlichen Diazosalze und diazosulfosauren Salze nach Patent 68719<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3, 629.

wird nach dem durch das Patent 26429<sup>1)</sup> gekennzeichneten Verfahren in molecularer Menge mit Acetessigsäureäthylester erbitzt. Das Reactionsproduct, das *p*-Methoxyphenylmethylpyrazolon,

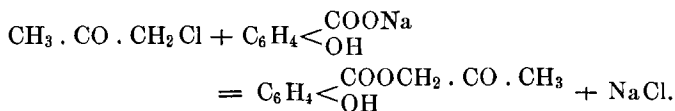


bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 138° C, die in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind. Aus diesem entsteht durch Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100 bis 120° C. im Autoclaven das *p*-Methoxyphenyldimethylpyrazolon,



Dasselbe schmilzt bei 82° C., löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzin. Seine concentrirte Lösung liefert mit salpetriger Säure grüne Kryställchen von Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon, welches in Aether unlöslich ist. Das analog erhaltene *p*-Aethoxyphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 147° C., das *p*-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon bei 91° C. Die *p*-Oxalkylphenyldimethylpyrazolone zeigen hervorragende antipyretische und antineuralgische Wirkungen.

P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Acetolsalicylsäureester. (D. P. 70054 vom 9. September 1892, Kl. 12.) Irgend ein salicylsaures Salz wird mit Monohalogenaceton mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt:



Das Salicylacetol krystallisirt in langen, wolligen Nadeln vom Schmp. 71°; es ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Es wird ausserordentlich leicht verseift. Es soll in der Medicin Verwendung finden.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Piperazindisulfonderivaten. (D. P. 70055 vom 6. October 1891, Kl. 12.) Die für die Gewinnung von Piperazin zu verwendenden aromatischen Disulfonpiperazide von der allgemeinen Formel:  $\text{RSO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{SO}_2 \text{R}$ , wobei R einen Kohlenwasserstoffrest (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ) bedeutet, werden erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 3, 149.

durch Einwirkung von Aethylenchlorid oder -bromid auf aromatische Sulfonamide (z. B. Benzolsulfonamid) im Verhältniss von 1 zu 1 Molekül bei Gegenwart von Alkali. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zunächst entweder a) durch Einwirkung von 1 Molekül Aethylenchlorid (-bromid) auf 2 Moleküle eines aromatischen Sulfonamids (z. B. Benzolsulfonamid) oder b) durch Einwirkung von 1 Molekül Aethylendiamin auf 2 Moleküle eines aromatischen Sulfochlorids (z. B. Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkali aromatisch substituirte Aethylendisulfondiamide (z. B. Dibenzoldisulfonäthylendiamid,  $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ ) herstellt und auf diese 1 Molekül Aethylenchlorid (-bromid) einwirken lässt. Das Dibenzoldisulfonäthylendiamid löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus schon durch schwache Säuren gefällt. Das Dibenzoldisulfonpiperazid ist ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Piperazin. (D. P. 70056 von 6. October 1891, Kl. 12.) Aus Dibenzol-, Di-*o*-toluol-, Di-*p*-toluol-, Dixylol-, Di- $\alpha$ -naphthalin- oder Di- $\beta$ -naphthalindisulfonpiperazid, welche nach dem Verfahren des Patents 70055 (vergl. vorstehend) erhalten werden, wird durch Wasser oder Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur (event. im Autoclaven) das Piperazin abgespalten; neben diesem entsteht der betreffende Kohlenwasserstoff bezw. Sulfosäuren desselben bei Anwendung von starker Schwefelsäure.

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Jodderivaten des Eugenols. (D. P. 70058 vom 11. November 1892, Kl. 12.) Eugenol wird in alkalischer Lösung mit Jod behandelt unter Benutzung der Verfahren nach den Patenten 49739, 52828, 52833, 53752, 56830, 61575 und 64405<sup>1)</sup>). Werden hierbei äquivalente Mengen von Eugenol, Natriumhydroxyd und Jod verwendet, so erhält man ein hellgelbes, geruchloses und bei 150° schmelzendes Product. Wendet man mehr Jod und Alkali an, so entstehen dunkelgefärbte Producte, welche die Gruppe OJ enthalten, z. B. einen bei ca. 85° schmelzenden Körper. Die jodhaltigen Substanzen sollen pharmaceutische Verwendung finden.

**Farbstoffe.** Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von alkylirten *m*-Amidophenolen. (D. P. 69596 vom 21. Juli 1892; II. Zusatz zum Patente 44792<sup>2)</sup>) vom 18. März 1888, Kl. 22.) Durch Sulfurirung von Monoalkyl-*o*-toluidin nach dem im Patent 48151 für Monoalkylanilin angegebenen Verfahren erhält man die monoalkylirten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3, 77; 24, 3, 104, 105 u. 997; 25, 3, 452 u. 832.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 3, 622.



*o*-Toluidin-*p*-sulfosäuren. Dieselben liefern beim Verschmelzen mit der zwei- bis dreifachen Menge Kali oder Natron bei 220—260° die entsprechenden Monoalkyl-*o*-amido-*p*-kresole, welche aus der mit Soda-lösung übersättigten Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden können. Das Monomethyl-*o*-amido-*p*-kresol schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin bei ca. 108° C., das Monoäthyl-*o*-amido-*p*-kresol bei etwa 87° C. Die Producte sollen zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

H. Wichelhaus in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Naphtalinindigo. (D. P. 69636 vom 6. März 1892, Kl. 22.) In ähnlicher Weise, wie aus Phenylglycin, kann man auch vom Naphtylglycin ausgehend Körper der Indigoreihe darstellen. Indessen liefert das Naphtylglycocoll schlechte Ausbeuten. Man verfährt daher besser in folgender Weise:  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin werden mit 2 Theilen Natriumacetat und 0.7 Theilen Chloressigsäure auf 175 bis 185° erhitzt und nach einiger Zeit bei dieser Temperatur 2 Theile Natron oder Aetzkali zugefügt; man erhitzt dann weiter auf 285 bis 290°, bis eine Probe beim Auflösen in Wasser grüne Ausscheidungen giebt. Man nimmt dann die Schmelze mit Wasser auf, wobei der Naphtalinindigo als grüner Niederschlag zurückbleibt. Durch Reduction erhält man schwach gefärbte lösliche Verbindungen, welche sich an der Luft wieder oxydiren.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinindigo sind in Wasser unlösliche, in Anilin, Eisessig, Chloroform und Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe etwas lösliche, grüne, jedoch im Farbenton etwas verschiedene Stoffe. Sie sind krystallisirbar, und zwar der  $\alpha$ -Indigo am leichtesten aus Chloroform, der  $\beta$ -Indigo am leichtesten aus Anilin. Durch Behandlung mit sulfirenden Mitteln erhält man Sulfosäuren, welche sich ebenso wie die Küpen zum Färben eignen und zwar nehmen sowohl pflanzliche als thierische Stoffe die Farben aus der Küpe, thierische Stoffe die Sulfosäuren ohne Vermittlung von Beizen an.  $\alpha$ -Naphtalinindigo färbt bläulich grün,  $\beta$ -Naphtalinindigo grün.

Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe. (D. P. 69654 vom 14. October 1891, Kl. 22.) Die Sulfosäuren des Alkylbenzylanilins und des Dibenzylanilins, welche die Sulfogruppen im Benzylrest enthalten, liefern bei der Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol violette Wollfarbstoffe, welche durch ihre Ergiebigkeit und durch ihr Egalisirungsvermögen vor den bekannten Säureviolets ausgezeichnet sind. Die Condensation erfolgt in wässriger Lösung unter Anwendung von verdünnter (5 procentiger) Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Die gebildete Leukobase wird mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung zum Farbstoff oxydirt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. (D. P. 69722 vom 3. August 1890, Kl. 22.) Die  $\alpha$ -Naphthylamintrisulfosäure, welche beim Nitriren und Reduciren der Naphthalintrisulfosäure des Patentes 38281<sup>1)</sup> entsteht und welche die Constitution:  $\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$  besitzt, liefert beim Verschmelzen mit 2 Thl. Aetznatron im offenen Gefäss bei 180—190° oder beim Erhitzen mit 1 bis  $\frac{1}{2}$  Thl. 40 procentiger Natronlauge unter Druck bis auf 210° glatt die  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, ohne dass die Amidogruppe angegriffen wird. Beim Eingiessen der Schmelze in die berechnete Menge verdünnte Salzsäure scheidet sich das saure Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure in zarten Nadelchen aus. Die Lösungen dieses Salzes werden durch ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Eisenchlorid- oder Chlorkalklösung braunroth gefärbt; auf Zusatz von mehr Chlorkalklösung tritt nahezu vollständige Entfärbung ein. Salpetrige Säure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in ein Diazoderivat über. Ihre alkalischen Lösungen besitzen eine blaurothe Fluorescenz. Beim Erhitzen mit 5 procentiger Natronlauge unter starkem Druck spaltet sie Ammoniak ab und geht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über. Mit Diazobenzol und seinen Homologen liefert die neue Säure sehr blautichige rothe, mit Tetrazoverbindungen werthvolle blaue Farbstoffe. Die Säure soll zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung einer  $\beta$ -Amidooxynaphtoësulfosäure. (D. P. 69740 vom 8. September 1892, Kl. 22.) Das Ausgangsproduct für die  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure bildet die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure. Man erhält die letztere am zweckmässigsten aus der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure des Patentes 67000<sup>2)</sup>, indem man diese mit 2 Thl. concentrirter Ammoniakflüssigkeit etwa 10 Stunden lang auf 240—280° erhitzt. Die so erhaltene Amidonaphtoëdisulfosäure ist in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich und enthält eine diazotirbare Amidogruppe. Beim Verschmelzen dieser Verbindung mit 2 Thl. Aetznatron oder Kali auf 200—240° in offenen oder geschlossenen Gefässen entsteht die  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure; sie scheidet sich beim Eintragen der Schmelze in verdünnte warme Salz- oder Schwefelsäure als graue krystallinische Masse ab. Sie bildet weisse, in Wasser äusserst schwer lösliche, dicke, zu Rosetten vereinigte Prismen. Ihre Alkalisalze sind dagegen sehr löslich in Wasser und zeigen dunkelgrüne Fluorescenz. Sie enthält eine diazotirbare Amidogruppe und liefert mit salpetriger Säure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3, 125.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3, 419.

eine gelblich gefärbte Diazoverbindung. Die  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure soll zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Aethylbenzyl- und Dibenzylanilins. (D. P. 69777 vom 14. October 1891, Kl. 22.) Während beim Sulfuriren von Benzylsubstitutionsproducten des Anilins mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe stets in den Benzylrest eintritt, gelingt es durch Verwendung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure auch eine Sulfogruppe in den Phenylkern einzuführen und zwar in *m*-Stellung zur Amidogruppe. Man löst z. B. 10 kg Aethylbenzylanilin in 20 kg Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt, fügt zu der Lösung noch 25 kg rauchende Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt und erwärmt längere Zeit auf 60°, bis die leicht lösliche Disulfosäure gebildet ist. Dieselbe wird in das Kalksalz verwandelt, welches äusserst leicht löslich ist; auch das Barytsalz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Die Alkalisalze lassen sich durch Kochsalz ausscheiden, ebenso durch Natronlauge. In absolutem Alkohol sind die Salze so gut wie unlöslich. Die neuen Sulfosäuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

J. Bohner in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Indulinreihe aus symmetrischen *p*-Diamidodialkylthioharnstoffen. (D. P. 69785 vom 15. April 1892, Kl. 22.) Beim Verschmelzen der salzsauren Salze von dialkylirten Diamidothioharnstoffen mit aromatischen primären Monaminen und *p*-Diaminen erhält man Farbstoffe, welche gebeizte Baumwolle grau-blau bis blauroth färben. Die Schmelzen mit Monaminen liefern spritlösliche Farbstoffe, welche durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, während die Verwendung von *p* Diaminen direct zu wasserlöslichen Producten führt. Die Darstellung der Diamidodialkylthioharnstoffe erfolgt nach den Angaben des Patentes 58204<sup>1)</sup> oder durch Erhitzen der *p*-Nitramine in alkoholischer Lösung mit Alkali und überschüssigem Schwefelkohlenstoff und darauf folgender Reduction. Die Schmelzen werden bei 150—180° ausgeführt und nach 4 bis 5 Stunden die Farbstoffe mit Alkohol oder mittels verd. Salzsäure aufgenommen.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe. (D. P. 69820 vom 25. October 1890, IV. Zusatz zum Patent 62367<sup>2)</sup> vom 27. August 1800, Kl. 22.) Die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe können auch in der Weise dargestellt werden, dass man an Stelle der Chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3, 849.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3, 657 und 831; 26, 3, 634 und 635.

imide oder Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine deren Reductionsproducte mit den betreffenden Amidophenolen zusammenoxydirt. Als Oxydationsmittel kann Bichromat, Braunstein und Essigsäure, und vor allem Eisenchlorid Verwendung finden. Die Reaction erfolgt in wässriger saurer Lösung bei Siedehitze; die Farbstoffe werden aus der filtrirten Flüssigkeit mittels Kochsalz und Chlorzink gefällt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von hydroxyreichen Farbstoffen der Alizarinreihe. (D. P. 69835 vom 26. Februar 1891, VI. Zusatz zum Patent 64418<sup>1)</sup> vom 5. October 1890, Kl. 22.) In derselben Weise, wie Dichlor- und Dibromanthracen liefern auch Tribromanthracen, Tetrabromanthracen, Dibromanthracentetrabromid,  $\beta$ -Dibromanthrachinon und Anthranol nach dem Verfahren des Patentes 64418 beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid beizenfärbende Oxyanthrachinone, welche mit Thonerde gebeizte Wolle violett, mit Chrom gebeizte blau färben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. (D. P. 69842 vom 23. Januar 1892, VIII. Zusatz zum Patent 62018<sup>2)</sup> vom 12. Juni 1890, Kl. 22.) Die in der Patentschrift 62018 beschriebene Ueberführung von Oxyanthrachinonen in Farbstoffe der Alizarincyaninreihe, durch Oxydation mit Braunstein in conc. Schwefelsäure, lässt sich noch weiter auf Anthrapurpurin, Oxyanthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthraflavinsäure, Isoanthraflavinsäure und Anthrarufin ausdehnen. Man gelangt auch auf diese Weise zu den bereits früher beschriebenen Polyoxyanthrachinonen, dem Alizarinpentacyanin und -hexacyanin des Patentes 66153<sup>3)</sup> und dem Hexaoxyanthrachinon des Patentes 64418<sup>4)</sup>. Man kann die Oxydation der genannten Di-, Tri- und Tetraoxyanthrachinone bei gewöhnlicher oder auch bei höherer Temperatur ausführen; im ersteren Fall finden sich die Oxydationsproducte im Reactionsgemisch in Form von Oxyanthradichinonen, welche durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder durch Behandlung mit schwefliger Säure in die Hydrochinone, die Cyanine selbst übergeführt werden können.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine. (D. P. 69933 vom 6. Februar 1892; IX. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3, 886; 26, 3, 117, 118, 637 und 735.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3, 611 und 612; 26, 3, 260, 564 und 565.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 3, 260.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3, 886.

Nach dem Verfahren des Patentes 62018 lassen sich auch  $\beta$ -Nitroflavopurpurin und  $\beta$ -Nitroanthrapurpurin in Alizarincyaninfarbstoffe überführen. Die so erhaltenen Producte lösen sich in heisser Soda-lösung mit schmutzig-violetter Farbe; in essigsäurehaltigem Wasser mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violetroth. Wolle wird violett bis blau gefärbt. Ferner hat sich ergeben, dass die in der Patentschrift 69842 (vergl. vorstehend) beschriebene Oxydation erheblich glatter verläuft, wenn man die Ausgangsmaterialien in Form ihrer Arsensäureester verwendet. Man erhält diese beim Eintragen von trockner Arsensäure in die Lösung des betreffenden Alizarinderivates in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei noch keine Oxydation stattfindet.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine bezw. Oxyanthradichinone. (D. P. 69934 vom 28. Februar 1892; X. Zusatz zum Patente 62018 vom 12. Juni 1890, Kl. 22; siehe vorstehend.) Durch Sulfuriren der Polyoxyanthradichinone, des Alizarinpenta- und -hexacyanins des Patentes 66153<sup>1)</sup> und des Hexaoxyanthradichinons (Patent 64418<sup>2)</sup>) entstehen Sulfosäuren, welche als blaue Wollfarbstoffe von technischer Bedeutung sind. Zu ihrer Herstellung kann man auch in der Weise verfahren, dass man die Sulfosäuren der niedrig hydroxylirten Oxyanthradichinone nach den Angaben der Patentschriften 66153 mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt. Aus den Sulfosäuren lassen sich die Cyanine durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 100—220° wieder erhalten. Die Färbungen mit den genannten Cyaninsulfosäuren besitzen violette bis grünblaue Nüancen; ihre Lösung in Ammoniak ist blauviolett, die in concentrirter Schwefelsäure ebenso gefärbt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane. (D. P. 69948 vom 28. October 1892; Zusatz zum Patente 67434<sup>3)</sup> vom 22. Januar 1892, Kl. 22.) An Stelle von Alkalibisulfiten kann man in dem Verfahren des Hauptpatentes auch freie schweflige Säure anwenden. Man verfährt dabei in der Weise, dass man das Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit einer Auflösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbad behandelt, event. unter Einleiten von schwefliger Säure. Aus der Flüssigkeit erhält man die Methansulfosäure durch Eindampfen oder deren Alkalisalze durch Aussalzen der mit Alkali neutralisirten Lösung.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. (D.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3, 260.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3, 886.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 3, 464.

P. 69963 vom 13. September 1891, Kl. 22.) Die  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure wird durch salpetrige Säure ähnlich den *o*-Diaminen in eine Azimidoverbindung umgewandelt. Dieser Körper krystallisirt aus der wässrigen sauren Lösung in Nadeln von schwach rother Farbe; durch starkes Erhitzen (auf  $170^\circ$ ) mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird er in die  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure übergeführt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl- $\alpha$ -naphtylamin. (D. P. 69863 vom 17. August 1892, Kl. 22.) Die Farbstoffe, welche nach den Angaben der Patentschrift 66712<sup>1)</sup> aus Benzyl- $\alpha$ -naphtylamin und alkylirten Diamidobenzhydrolen entstehen, können auch nach dem Verfahren des Patentes 27789<sup>2)</sup> unter Verwendung von alkylirten Diamidobenzophenonen dargestellt werden. Man versetzt die Mischung der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphoroxychlorid und rührt einige Zeit unter Erwärmen auf  $100^\circ$ . Sodann nimmt man die Schmelze mit warmer verdünnter Salzsäure auf und scheidet aus der filtrirten Lösung den Farbstoff durch Eingiessen in viel Wasser ab.

**Sprengstoffe.** J. Lifschütz und die chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in Grünau bei Berlin. Verfahren zur Herstellung einer für die Bereitung von Nitrocellulose geeigneten Cellulose. (D. P. 69807 vom 23. November 1892; Zusatz zum Patent 60233<sup>3)</sup> vom 14. December 1890, Kl. 78.) Da die nach dem Hauptpatent hergestellte Cellulose der Baumwollfaser sehr ähnlich ist, so lässt sich das Verfahren in der Richtung hin vortheilhaft abändern, dass man ein für die Bereitung von Nitrocellulose geeignetes Material erhält. Das nach dem Hauptpatent dargestellte Zwischenerzeugniss (vergl. Patentschrift 60233, S. 2, Sp. 2) wird mit kaltem Wasser nur so lange ausgelaugt, bis die Mineralsäuren entfernt sind. Man trocknet dann die Masse, pulverisirt sie, kocht mit Natronlauge, eventl. unter Druck, und wäscht gut aus.

Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a/M. Verfahren, Pikrinsäure in eine dichte und leichter schmelzbare Form zu bringen. (D. P. 69897 vom 30. Januar 1892, Kl. 78.) Das bisherige Verfahren, Pikrinsäure in möglichst dichter Form in Sprengkörper einzufüllen (Eingiessen der geschmolzenen Masse oder Einstampfen des Krystallpulvers) ist mit Gefahren verbunden, die sich vermeiden lassen, sobald man folgendermaassen verfährt. Man mischt die Pikrinsäurekrystalle mit 5–10 pCt. Trinitro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3, 346.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 3, 339.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3, 298.

toluol oder ähnlichen Nitrokörpern, deren Schmelzpunkt zwischen 30 und 120° C. liegt und füllt sie in eine geeignete Form. Beim Erwärmen derselben, schmilzt der Zusatz und kittet die einzelnen Krystalle zusammen.

**Photographie.** J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Photographische Entwickler. (D. P. 69582 vom 20. August 1891, Kl. 57.) Die Verwendung von Amidophenolen hat den Nachtheil, dass zu ihrer Lösung kaustische Alkalien verwendet werden müssen. Die in der Amidogruppe alkylierten Amidophenole zeigen diesen Uebelstand nicht. Als Entwickler sollen hiernach alkylierte Amidophenole und auch alkylierte Diamine, d. h. Mono-, Di- und Tetramethyl-Derivate verwendet werden.

---