

stehen lassen. Um schneller zum Ziele zu kommen, gibt man in einen Rundkolben von 400 cc Inhalt drei nussgrosse Stücke reinen gebrannten Kalkes, giesst von dem abgetriebenen Wasser, heiss, wie es aus dem Apparat kommt, so viel in den Kolben, dass er etwa halb voll wird, verstopft ihn sofort und schüttelt mässig um. Die Flüssigkeit muss dabei eine tiefbraune Farbe annehmen. Geschieht dies nicht, so schüttelt man sie derart, dass sie in innige Berührung mit der Luft in dem Kolben kommt; die Färbung wird sich dann alsbald einstellen. Sowie sich der Kalk gelöst hat, nach wenigen Minuten, kühlt man unter der Wasserleitung. Dann filtrirt man 50 cc durch ein Faltenfilter in ein kleines Messkölbchen (das Filtrat muss blank sein, man lässt unter Umständen die ersten trübe durchgehenden Tropfen weglaufen), giesst den Inhalt des Kölbchens in ein Becherglas und spült dreimal mit destillirtem Wasser nach. Dann setzt man so lange aus einer Bürette  $\frac{1}{2}$  norm. Salzsäure zu (hier kann auch Oxalsäure verwendet werden, 36,5 g im l), bis die Farbe der Flüssigkeit plötzlich von braun in hellgelb übergeht. Von den verbrauchten Cubikcent. Säure zieht man so viel ab, als dem Kalk entspricht, der in den 50 cc gelöst war; der Rest ist zur Sättigung des Ammoniaks gebraucht worden. 1 cc halb-norm. Säure ist gleich 17 g  $\text{NH}_3$  in 100 000 Th. bei Verwendung von 50 cc abgetriebenen Wassers. Wenn man die Säurebürette immer bis zur Nullmarke auffüllt, kann man sich auch hier eine Tabelle anlegen, aus der zu jedem Stand der Säure beim Farbumschlag der Gehalt des Wassers an Ammoniak entnommen werden kann.

Die Einwirkung von Kupfer auf Ammoniumsulfid gibt nach Th. Chandelon (Bull. Assoc. 12, 274) ein Mittel, um Ammoniumsulfidlösungen farblos zu halten. Gelbe Lösungen werden durch Einführen eines blanken Kupferbleches unter Schwärzung desselben sehr bald entfärbt, während Ammoniummonosulfid ohne Einwirkung auf Kupfer ist. Es zeigte sich ferner, dass so entfärbte Lösungen kein Kupfer gelöst enthalten, wenn der Gehalt an  $\text{H}_2\text{S}$  4 g in 100 cc nicht überschreitet. Auf gelbe Natrium- und Kaliumsulfidlösungen wirkt Kupfer langsamer ein. Blankes Kupfer bietet ein brauchbares Reagens zur Erkennung geringer Mengen von Polysulfiden in Schwefelammonium. Da es ferner auf Tetrathionate zersetzend wirkt unter Bildung von Schwefelkupfer, auf Natriumhyposulfid jedoch ohne Einwirkung ist, so lassen sich Verunreinigungen des letzte-

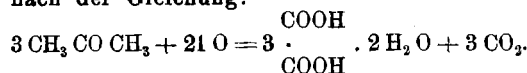
ren mit Thionaten auf diese Weise erkennen. T. B.

Zusammenstellung der loco Preise für 1 k Stickstoff franco Bord Hamburg netto gegen Casse in Pfennigen; gef. mitgetheilt von Dr. W. Weitz.

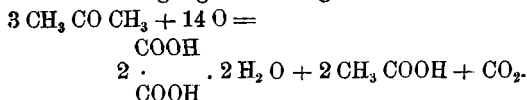
| 1898      | N in<br>Chilisaipeter<br>zu 15,5 Proc. N | N in<br>schwefelsaurem<br>Ammoniak<br>zu 20 Proc. N |
|-----------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1. Jan.   | 90                                       | 93,3                                                |
| 15. "     | 91                                       | 96,3                                                |
| 1. Febr.  | 88,8                                     | 101,5                                               |
| 15. "     | 89,8                                     | 99,0                                                |
| 1. März   | 88,8                                     | 98,2                                                |
| 15. "     | 93,8                                     | 93,2                                                |
| 1. April  | 90,5                                     | 91,0                                                |
| 15. "     | 87,8                                     | 91,0                                                |
| 1. Mai    | 89,8                                     | 88,3                                                |
| 15. "     | 92,0                                     | 92,0                                                |
| 1. Juni   | 91,6                                     | 93,0                                                |
| 15. "     | 96,0                                     | 91,0                                                |
| 1. Juli   | 94,2                                     | 92,5                                                |
| 15. "     | 100,0                                    | 96,4                                                |
| 1. August | 90,4                                     | 95,0                                                |
| 15. "     | 90,4                                     | 100,5                                               |
| 1. Sept.  | 90,0                                     | 101,5                                               |
| 15. "     | 89,0                                     | 100,3                                               |
| 1. Oct.   | 88,8                                     | 98,0                                                |
| 15. "     | 90,6                                     | 96,0                                                |
| 1. Nov.   | 90,6                                     | 96,0                                                |
| 15. "     | 92,0                                     | 100,3                                               |
| 1. Dec.   | 92,5                                     | 100,3                                               |
| 15. "     | 91,5                                     | 100,3                                               |

### Organische Verbindungen.

Über die Oxydation von Aceton mit Kaliumpermanganat stellte E. v. Cochenhausen (J. prakt. 58, 451) Versuche an. Im Gegensatz zu Hercz und Anderen, nach welchen Dimethylketon bei der Oxydation in Essigsäure und Kohlensäure übergeht, fand Verf., dass dasselbe bei Anwendung grösserer Mengen von Permanganat Oxalsäure liefert, und zwar nimmt die Menge des letzteren mit der des angewandten Oxydationsmittels zu. Der Process verläuft dann nach der Gleichung:



Bei Zufuhr von weniger Sauerstoff vollzieht sich der Vorgang etwa folgendermaassen:

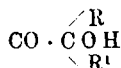


Auch dann entstehen grosse Mengen von Oxalsäure, welche Hercz vielleicht deshalb nicht gefunden hat, weil dieselbe bei der von ihm angestellten Prüfung auf flüchtige Säuren durch Destillation mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfallen ist. In der Praxis wird nun bei der Prüfung des Wollfettes auf Glyceride nach der Me-

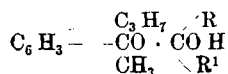
thode von Benedikt und Zsigmondy das Glycerin als Oxalsäure gefunden. Da bei der Herstellung von gereinigtem Wollfett (Lanolin) Aceton angewendet wird, so ist zum Nachweis von Glyceriden in Fettgemischen das Verfahren von Benedikt und Zsigmondy unbrauchbar, wenn das Fett Aceton enthält.

Alkylirte o-Toluidine zeigen ein eigenartiges Verhalten. R. Gnehm und E. Blumer (Lieb. Ann. 304, Sonderabdr.) finden, dass, während in den Acetylverbindungen von Anilin und o-Toluidin die Nitrogruppe in p-Stellung zur Amidogruppe tritt, bei Acetmonomethyl-o-toluidin die m-Stellung besetzt wird. Ebenso entsteht m-Monomethyl-o-toluidinsulfosäure. Nitrosonitromethyl-o-toluidin lässt sich nicht nach der Fischer-Hepp'schen Methode umlagern. Das Verhalten des alkylirten o-Toluidins entspricht der von Gnehm erweiterten Rosenstiehl'schen Regel, dass das in o-Stellung zum Stickstoff befindliche Methyl einem zweifach-substituirten Amin mit freier p-Stellung die Eigenschaften eines p-substituirten Amins verleiht. Ausserdem beschreiben Verf. einige Salze des Monomethyl-o-toluidins, das salzsaure, oxalsäure und pikrinsäure Salz.

Zur Darstellung von veilchen- bez. irisähnlich riechenden Riechstoffen wandelt A. Verley (D.R.P. No. 101128) Cymol durch Einführung des Ketonalkoholrestes

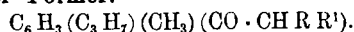


in Alkohole der Formel:



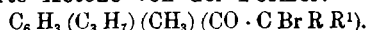
oder deren Ester um, wobei R und R<sup>1</sup> Wasserstoff oder beliebige einwerthige Alkoholradicale sein können. Diese Alkohole und Ester besitzen einen sehr angenehmen veilchen- bez. irisähnlichen Geruch, welcher sie werthvoll für Parfümeriezwecke macht.

Man lässt z. B. auf Cymol in Gegenwart von Chloraluminium ein Säurechlorid, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid, Isobutyrylchlorid, Butyrylchlorid u. s. w. einwirken und erhält dadurch die entsprechenden Ketone von der Formel:

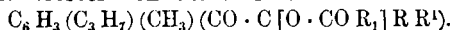


Behandelt man diese Ketone mit einer Lösung von Brom in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen der Einwirkung des Broms widerstehenden Mittel, so substituirt sich das Brom in α-Stellung zur

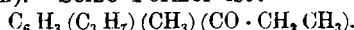
CO-Gruppe der Ketonkette und man erhält bromirte Ketone von der Formel:



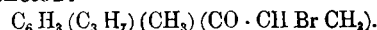
Der Einwirkung der alkoholischen Lösung eines Salzes einer organischen Säure bei Siedehitze ausgesetzt, tauschen diese bromirten Ketone das Brom gegen den entsprechenden Säurerest aus unter Bildung der Ketonalkoholester von der Formel:



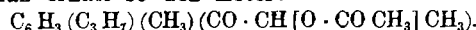
Zu 1 k Paracymol setzt man z. B. 1 Mol. Chloraluminium, stellt im Gefässe Luftleere her und giesst tropfenweise 1 Mol. Propionylchlorid hinzu. Unter dem Einfluss der Luftleere tritt die Reaction unmittelbar ein, und es entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffsäure. Sobald nach vollständigem Zusatz des Propionylchlorids die Salzsäureentwicklung im Vacuum aufgehört hat, wäscht man die Masse mit Wasser aus und trennt durch Rectification den Cymolüberschuss vom entstandenen Äthylcymylketon. Letzteres siedet bei 149 bis 152° (30 mm). Seine Formel ist:



Man löst 1 Mol. des Ketons im zehnfachen Volumen Chloroform und versetzt mit 1 Mol. Brom. Es tritt augenblicklich Entfärbung ein. Durch Abdestilliren des Chloroforms, nach vorausgegangenem Waschen mit Wasser, isolirt man das entstandene bromirte Äthylcymylketon:

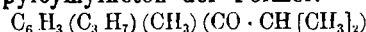


Das Product lässt sich nicht destilliren. Man behandelt es im rohen Zustande mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Natriumacetat, lässt dann 40 Stunden hindurch am Rückflusskühler kochen, dampft den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und rectificirt durch Destillation im Vacuum. Man erhält so den Ester:

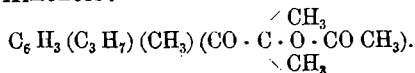


Er besitzt einen angenehm himbeer- und irisartigen Geruch. Der durch Verseifen des Esters erhaltene freie Ketonalkohol siedet bei 153° (15 mm). Die Verseifung wird zweckmässig so vorgenommen, dass man den Ester mit 10 Th. Wasser und 1 Th. gefälltem Calciumcarbonat 48 Stunden lang kocht, das aufschwimmende Öl abnimmt und im Vacuum fractionirt.

Zu 1 k Paracymol setzt man 1 Mol. Chloraluminium, stellt im Gefässe Luftleere her und lässt tropfenweise 1 Mol. Isobutyrylchlorid einfließen. Nach Beendigung der Reaction fällt man mit Wasser aus, wäscht und rectificirt das aufschwimmende Öl. Das so erhaltene, bei 155° (23 mm) siedende Isopropylcymylketon der Formel:



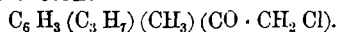
wird in Chloroform gelöst und mit Brom behandelt. Das entstandene bromierte Keton  $C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(CO \cdot CBr[CH_3]_2)$  stellt ein klebriges Öl dar, welches sich nicht destillieren lässt. Durch Behandlung mit Natriumacetat erhellt man den Ester des Alkohols:



Der Ester besitzt einen angenehmen, aber schwachen Veilchengengeruch.

Nach einer zweiten Ausführungsform behandelt man Cymol mit dem Chlorid einer gechlorten, bromierten oder jodierten organischen Säure und erhält so das entsprechende gechlorte, bromierte oder jodierte Keton, das wie oben bei Siedehitze mit der alkoholischen Lösung eines Salzes einer organischen Säure behandelt wird, wodurch man den entsprechenden Ester des Ketonalkohols erhält.

In 1 k Cymol bringt man 1 Mol. Aluminiumchlorid, stellt unter Luftleere und lässt tropfenweise 1 Mol. Monochloracetylchlorid einfließen. Nach dem Waschen entfernt man das überflüssige Cymol vom gechlorten Keton:



Dieses Keton besitzt Veilchengengeruch, reizt indess stark die Schleimbhäute, so dass es nicht unmittelbar als Parfüm Anwendung finden kann. Man löst 1. Mol. des Ketons im doppelten Gewicht Alkohol und fügt etwas über 1 Mol. Natriumacetat hinzu. Nach 40stündigem Sieden destilliert man den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und destilliert das aufschwimmende Öl im Vacuum. Das so erhaltene Cymolketoacetat besitzt einen angenehmen Veilchengengeruch.

Ersetzt man das Natriumacetat durch das Propionat, so erhält man den entsprechenden Propionsäureester, der bei 185 bis 197° (30 mm) siedet und ebenfalls Veilchengengeruch besitzt. Mit buttersaurem Natrium erhält man den Buttersäureester mit dem S.-P. 195 bis 198° (30 mm), der gleichfalls veilchenartig riecht, zwar schwächer, aber nachhaltiger als die obigen.

### Farbstoffe.

Beizenfärbende Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 101486) aus Nitroanthrachinonderivaten.

*Patentanspruch:* Abänderung des Verfahrens des Patentes No. 96197 zur Darstellung beizenfärbender Alizarinfarbstoffe, darin bestehend, dass die dort verwendeten Dinitroanthrachinone hier durch

nitriertes Methylantrachinon, Anthrarufin, Tetranitroanthrachryson des Patentes No. 73605, Tetranitrochrysazin (Chrysaminsäure),  $\beta$ -Nitroalizarin,  $\beta$ -Nitroflavopurpurin,  $\beta$ -Nitroanthrapurpurin ersetzt werden.

Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 101541).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man  $\beta$ -Naphthol,  $\beta_1\beta_4$ ,  $\beta_1\beta_3$ ,  $\alpha_1\alpha_4$ ,  $\alpha_1\alpha_3$ ,  $\beta_1\alpha_4$ -Dioxy-naphthalin mit Schwefel und Schwefelalkali oder mit Alkalipolysulfiden oder mit Gemengen von Schwefel und Alkalien bez. mit analog wirkenden Substanzen auf höhere Temperaturen erhitzt.

Farbstoffe der Malachitgrünreihe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 101426).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe der Malachitgrünreihe, darin bestehend, dass man o-Toluylsäure oder deren höhere Homologe durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid in Gegenwart von Chlorzink mit tertiären aromatischen Aminen condensiert.

Phenazinfarbstoff vom Farbwerk Griesheim (D.R.P. No. 101487).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines alkaliechten, violettrothen Farbstoffes durch Behandlung von Toluylenroth mit Methylhalogeniden, gemäss dem durch D.R.P. No. 77228 geschützten Verfahren.

Farbstoffe aus Naphtazarin nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 101152).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Verbindungen aus den Condensationsproducten von Naphtazarin und aromatischen Aminen, darin bestehend, dass die genannten Condensationsproducte mit den Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien bis zur Wasserlöslichkeit behandelt werden.

Desgl. D.R.P. No. 101525.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten von Naphtazarin mit aromatischen Aminen, darin bestehend, dass Naphtazarin mit aromatischen Aminen condensiert wird, und zwar mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels und mit oder ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels.

2. Überführung der gemäss dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren hergestellten Condensationsproducte in wasserlösliche Sulfosäuren durch Sulfürung derselben mit Schwefelsäure bez. rauchender Schwefelsäure.

Disazofarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 101274).