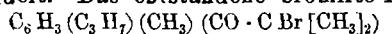
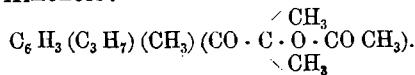


wird in Chloroform gelöst und mit Brom behandelt. Das entstandene bromirte Keton



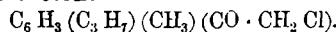
stellt ein klebriges Öl dar, welches sich nicht destilliren lässt. Durch Behandlung mit Natriumacetat erhellt man den Ester des Alkohols:



Der Ester besitzt einen angenehmen, aber schwachen Veilchengeruch.

Nach einer zweiten Ausführungsform behandelt man Cymol mit dem Chlorid einer gechlorten, bromirten oder jodirten organischen Säure und erhält so das entsprechende gechlortete, bromirte oder jodirte 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 Veilchengeruch, reizt indess stark die Schleimhäute, 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 40ständigem Sieden destilliert man den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und destilliert das aufschwimmende Öl im Vacuum. Das so erhaltene Cymol-ketoacetat besitzt einen angenehmen Veilchengeruch.

Ersetzt man das Natriumacetat durch das Propionat, so erhält man den entsprechenden Propionsäureester, der bei 185 bis 197° (30 mm) siedet und ebenfalls Veilchengeruch 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.

Beizenfärrende Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C. (D.R.P. No. 101486) aus Nitroanthrachinon-derivaten.

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

nitrirtes Methylanthrachinon,  
Anthrarufin,

Tetranitroanthrachryson des Patentes No. 73605,

Tetranitrochrysazin (Chrysaminsäure),

β-Nitroalizarin,

β-Nitroflavopurpurin,

β-Nitroanthrapurpurin

ersetzt werden.

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

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen, darin bestehend, dass man β-Naphthol,  $\beta_1\beta_4$ ,  $\beta_1\beta_3$ ,  $\alpha_1\alpha_4$ ,  $\alpha_1\alpha_3$ ,  $\beta_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin 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 Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Chlorzink mit tertiären aromatischen Aminen condensirt.

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

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

**Farbstoffe aus Naphtazarin nach Badische Anilin- und Soda-fabrik (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 condensirt 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).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von schwarzen Disazofarbstoffen mit  $\alpha$ -Naphthylamin in Mittelstellung, gekennzeichnet durch die Anwendung von Sulfosäuren des p-Amidodiphenylamins bez. dessen Homologen als erste Componente und den Naphtolen bez. deren Sulfosäuren als Endcomponente.

2. Als besondere Ausführungsform des in 1. beanspruchten Verfahrens die Herstellung von schwarzen Disazofarbstoffen unter Anwendung von p-Amidodiphenylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-p-tolylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-p-tolylaminmonosulfosäure, p-Amidophenyl-m-xylylaminmonosulfosäure, p-Amidodiphenylamindisulfosäure als erste Componente und  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_2$ -monosulfosäure,  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure R, bez. sofern an erster Stelle eine Disulfosäure zur Verwendung gekommen ist,  $\beta$ -Naphtol als endständige Componente.

Ein Azoderivat des Naphtoresorcins erhielt S. Blumenfeld (M. Wien, 1898, 236) durch Combination von Diazobenzolchlorid mit Naphtoresorcin als ziegelrothen Körper vom Schmelzpunkt 218 bis 220°. Beim schwachen Acetyliren liefert derselbe ein Monoacetyl derivat, wie Zincke und Thelen für denselben Körper, den sie aus Oxynaphtochinon und Phenylhydrazin erhielten und als Oxynaphtochinonphenylhydrazid beschreiben, angeben. Bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man jedoch ein Diacetyl derivat, was mit den Beobachtungen von Kostanecki übereinstimmt. Folgende Tabelle gestattet einen Vergleich zwischen Farbstoffen aus Resorcin und Naphtoresorcin:

Combination von		
Sulfanilsäure	Resorcin	gelb
	Naphtoresorcin	braungelb
Benzidin	Resorcin	braune Flocken
	Naphtoresorcin	matt-blauviolett
Tolidin	Resorcin	rothbraun
	Naphtoresorcin	blauviolett
Dianisidin	Resorcin	violett
	Naphtoresorcin	unlöslich

Äthyl-o- und p-Sulfobenzylanilin und Disulfodibenzylanilin werden vielfach an Stelle des Dimethylanilins zu Condensationsproducten verwandt, da es schwer ist, aus letzterem genügend wasserlösliche saure Farbstoffe zu erhalten. E. Jolles (M. Wien, 1898, 238) beschreibt verschiedene Abkömmlinge der drei Sulfosäuren, das Natrium-, Kalium-, Baryumsalz und die Nitrosoverbindung. Condensirt man Äthyl-o- und p-Sulfobenzylanilin mit Benzaldehyd, so unterscheiden sich die so erhaltenen Leukobasen wesentlich von einander. Die freie

Leukobase der p-Sulfosäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus der heissen Lösung in Form einer schmutzig-grünlichweissen Masse aus. Die Leukoverbindung der o-Sulfosäure ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, ebenso das Natriumsalz der schwer löslichen Leukobase. Beide Verbindungen lassen sich in Form ihrer Natriumsalze leicht durch Kochsalz und essigsäures Natrium aussalzen. Der Versuch, durch Oxydation die Stellung der Sulfogruppe zu ermitteln, misslang. Interesse bietet dibenzylamidoazobenzoltrisulfosauers Natrium, das aus Dibenzylanilindisulfosäure durch Combination mit Sulfanilsäure hergestellt wird. Dieser Farbstoff ist äusserst säureempfindlich; selbst Spuren von Mineralsäuren genügen, um einen intensiven Farbenumschlag der im neutralen Zustande gelb gefärbten Lösung nach Rothviolett hervorzurufen. Anders verhält sich dieser Farbstoff organischen Säuren gegenüber. Hat man z. B. in einem Probirröhrchen verdünnte Schwefelsäure und in einem anderen Essigsäure und setzt man je einen Tropfen der Farbstofflösung beider Flüssigkeiten zu, so beobachtet man, dass, während die Schwefelsäure intensiv rothviolett gefärbt erscheint, die Essigsäure sich orange färbt. Fügt man zu dieser Essigsäure etwas Schwefelsäure zu, so geht das Orange ebenfalls in Rothviolett über. Wenn man hingegen eine Lösung von essigsaurem Natrium mit Essigsäure versetzt und dann einen Tropfen der Farbstofflösung zufliessen lässt, so bleibt wider Erwarten die Flüssigkeit gelb (welche

Verhalten gegen		
Na OH	conc. H Cl	Essigsäure
ziegelroth gelb	braungelb braunroth	nicht verändert nicht verändert
roth matt-blauroth	braunviolett blauviolett	gelb violett
blauroth carmoisinroth	braunviolett blau	gelb violett
carminroth	braunviolett	nicht verändert

Farbe der neutralen Farbstofflösung entspricht), trotzdem freie Essigsäure vorhanden ist. Es ist dies selbst noch der Fall, wenn sehr kleine Mengen von essigsaurem Natrium freier Essigsäure zugegeben werden. Tropft man zu einem solchen Gemisch vorsichtig Schwefelsäure zu, so bleibt es bei den ersten Tropfen gelb und schlägt dann allmählich in Orange, jene Farbe, welche die Essigsäure im freien Zustande annimmt, um. Verf. versuchte, wegen dieses Verhaltens den Farbstoff als Indicator zum Titriren der Alkalisalze organischer Säuren zu verwenden. Er

titirte eine Lösung von essigsaurem Natrium und ein Gemisch von Essigsäure und essigsaurem Natrium mit normaler Schwefelsäure unter Anwendung des beschriebenen Farbstoffes als Indicator zur Bestimmung des an die Essigsäure gebundenen Alkalis. Das Resultat war besonders im ersten Falle genau, jedoch erfolgte der Farbenumschlag von Gelb nach Orange nicht scharf, sondern allmählich und konnte nur durch Vergleichung mit einer entsprechend verdünnten Farbstofflösung verfolgt werden. Ausserdem muss man berücksichtigen, dass mehrbasisch organische Säuren, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, mit dem Indicator eine Färbung geben, welche sich nur mehr wenig von der mit Mineralsäuren erhaltenen unterscheidet, und diessauren Salze wieder Zwischennuancen, so dass wohl die Anwendung dieses Farbstoffes als Indicator für organische Säuren ausser Betracht bleiben wird.

### Stärke, Zucker.

**Veränderung der Roh- und Sandzucker beim Lagern.** W. Gredinger (Z. Böhmen 23, 244) beobachtete Nachprodukte, welche bei ihrer Einlagerung kalt und alkalisch waren. Bei der Auslagerung fand sich, dass dieselben im Innern stark erwärmt und fast völlig invertirt waren. Das Magazin lag über dem Nachproductenlocale und die aufsteigende Wärme hatte die Entwicklung von Mikroorganismen im Zucker ausserordentlich begünstigt. Daraus ist zu ersehen, wie wichtig es ist, nebst dem Kühlen der Zucker auf die Wahl der Locale, in welchen dieselben eingelagert werden sollen, sein Augenmerk zu richten. Die Locale müssen rein und trocken sein und dürfen nicht über dem Nachproductenlocale liegen. — Sandzucker muss vor dem Einlagern gut gekühlt werden, da er sonst schon nach wenigen Tagen die Farbe ändert.

**Saturationsschlamm und seine Zusammensetzung untersuchte K. Andrlík** (Z. Böhmen 23, 163), um auf dem Wege der Analyse Grenzwerte zu ermitteln und möglicher Weise dadurch Aufklärung über die Gründe des oft zu beobachtenden schlechten Filtrirens des Schlammes zu bekommen. Die Bestimmung der Alkalien und der durch Wasser auslaugbaren Stoffe, ebenso des organischen, in Salzsäure unlöslichen Anteiles wurde nicht ausgeführt. Das hygrokopische Wasser wurde durch Trocknen bei 100 bis 105° in einem Glasfläschchen bestimmt. Der Zucker wurde im frischen Schlamm in gewohnter Weise nach Neutralisation mit verdünnter Essigsäure bestimmt.

Das Fett wurde durch dreistündige Extraction des getrockneten Schlammes mit Äther bestimmt. Zur Bestimmung der Kohlensäure im frischen Schlamm diente der Messinger'sche Apparat. Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt. Zur Bestimmung der Pentosane bez. Furfurol liefernden Substanzen diente die Methode von Krüger-Tollens mit der Abänderung, dass soviel an frischem Schlamm zur Destillation mit 12 proc. HCl abgewogen wurde, als 10 g Trockensubstanz entsprach. Der Schlamm wurde dann mit einem Gemisch von 100 cc 12 proc. und 20 g conc. Salzsäure zerlegt und in den Destillirkolben gespült. Die Zugabe von 20 g HCl entspricht annähernd der zur Neutralisation der freien und an CO<sub>2</sub> und organische Säuren gebundenen Oxyde nothwendigen Menge. Die Destillation geschah in einem Bade von Rose-Metall. Das Kalkhydrat wurde durch Titration einer Zuckerlösung bestimmt, welche 3 Stunden mit der Schlammprobe in Berührung geblieben war. Zu dem Zwecke wurden jedesmal 2,5 g Schlamm mit einer bestimmten Menge von 10 proc. Lösung reinster Raffinade gemischt, dann auf 250 cc ergänzt und unter häufigem Schütteln 3 Stunden stehen gelassen. Dieser Vorgang ist nicht ganz richtig, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich sein wird, doch schien es räthlich, denselben einzuhalten, da die Methode Thiele's noch weniger wahrscheinliche Resultate ergeben hat. Beim Abfiltriren der Zuckerlösung von dem Saturationsschlamm ist es immer nothwendig, die ersten Anteile des Filtrates wegzugießen, weil das Filtrirpapier, wie ich mich überzeugt habe, stets zu Anfang Kalk, mitunter in ziemlicher Menge, absorbiert und die Resultate dann zu niedrig ausfallen.

Die Grenzwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Schlammproben	
	gut filtrirende Proc.	schlecht filtrirende Proc.
SiO <sub>2</sub> und Unlösl.	0,53 bis 2,99	0,67 bis 3,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84 - 4,23	0,45 - 3,86
CaO . . .	41,31 - 47,13	39,52 - 46,79
Ca(OH) <sub>2</sub> . . .	0,14 - 2,49	0 - 1,14
MgO . . .	1,71 - 5,13	0,53 - 2,78
CO <sub>2</sub> . . .	26,11 - 33,80	26,11 - 32,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	1,09 - 2,06	0,92 - 3,03
SO <sub>3</sub> . . .	0,53 - 4,10	0,50 - 3,68
Fett . . .	0,05 - 1,29	0,65 - 3,49
Stickstoff . . .	0,22 - 0,36	0,14 - 0,44
Furfuroide . .	0,17 - 1,11	0,12 - 0,80
Unbestimmtes .	6,64 - 14,98	8,17 - 18,32

Nur in den Mengen des Kalkes, Fettes und der organischen Substanzen zeigen sich auffallendere Unterschiede, die übrigen Bestandtheile bewegen sich durchwegs fast in gleichen Grenzen, sowohl bei gut als bei