

eingeführt wird, um dort concentrirt zu werden und um Dampf zum Betrieb der Anlage zu liefern.

Das gefällte Salz wird von dem Boden des Kühlers entfernt und zu einem Behälter geführt, durch welchen das in der Kühlanlage zu benutzende Wasser in geeignete Kühlschlangen abgeleitet werden kann, in welchen dasselbe unter Anwendung geringen Druckes (zwecks öconomischer Abkühlung) abgekühlt wird.

Specifisches Gewicht von Kochsalzlösungen nach H. C. Hahn (J. Amer. 20, 621):

Natriumchlorid Proc.	Spec. Gewicht bei 15° des Quecksilber- thermometers, verglichen mit Wasser von 15°	Spec. Gewicht bei 15,08° des Luft- thermometers, verglichen mit Wasser von 4°
0	1,00600	0,99912
5	1,03624	1,03533
10	1,07335	1,07240
15	1,11146	1,11048
20	1,15107	1,15005
25	1,19228	1,19133
Gesättigt bei 15°	1,20433	1,20327

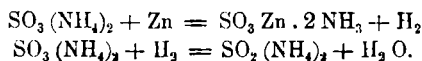
Löslichkeit von Kaliumchlorat bei verschiedenen Temperaturen bestimmte B. Pawlewski (Ber. deutsch. 1899, 1040):

t°	Eine gesättigte Lösung enthält x Proc. KClO ₃	100 Th. Wasser lösen x Th. KClO ₃	1 Th. KClO ₃ braucht zur Lsg. x Th. Wasser
0°	3,06	3,14	31,8
5	3,67	3,82	26,2
10	4,27	4,45	22,5
15	5,11	5,35	18,5
20	6,76	7,22	13,6
25	7,56	8,17	12,2
30	8,46	9,26	10,8
35	10,29	11,47	8,7
40	11,75	13,31	7,5
45	13,16	14,97	6,6
50	15,18	17,95	5,6
55	16,85	20,27	4,9
60	18,97	23,42	4,2
65	20,32	25,50	3,9
70	22,55	29,16	3,4
75	24,82	32,99	3,0
80	26,97	36,93	2,6
85	29,25	41,35	2,4
90	31,36	46,11	2,1
95	33,76	51,39	1,9
100	35,83	55,54	1,8

Herstellung von Baryumoxyd. Nach W. Feld (D.R.P. No. 101 734) erfolgt die Erhitzung unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

Ammoniumhydrosulfit. M. Prud'homme (Mon. sc. 53, 331) erhielt neutrales Ammoniumhydrosulfit, indem er eine Lösung von Ammoniumbisulfit von 28° Bé. mit einem leichten Überschuss von Ammoniak sättigte

und mit Zink behandelte. Die Reaction verläuft folgendermaassen:



Die Zinksulfitammoniakverbindung scheidet sich als weisser Niederschlag aus; die Lösung enthält keine Spur Zink. Dieselbe reducirt Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Indigo wird nur in Gegenwart von fixen Alkalien reducirt. Man erhält durch eine einzige Filtration direct ein reines Product und vermeidet das Umgehen mit einem sauren Salz, welches sich leicht oxydirt. Verf. glaubt daher, dass die Lösung in der Indigoküpe von Vortheil sein könnte. T. B.

Darstellung von Ammoniumperchlorat aus Natriumperchlorat und Ammoniumnitrat. Nach U. Alvisi (D.R.P. No. 103 993) geht man zur Gewinnung des Ammoniumperchlorats am besten von dem leicht löslichen und daher zu Reactionen mit doppelter Umsetzung besonders geeigneten Natriumperchlorat aus und behandelt die concentrirte Lösung dieses Salzes mit der concentrirten Lösung eines in Wasser sehr leicht löslichen Ammoniumsalzes, wodurch Ammoniumperchlorat ausfällt. Zur Umsetzung mit Natriumperchlorat wird das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird. Eine concentrirte Lösung von Natriumperchlorat wird mit Ammoniumnitrat oder mit einer stark concentrirten Ammoniumnitratlösung (75 bis 77 Th. Ammoniumnitrat auf 213 Th. Natriumperchlorat) behandelt. Durch diese Behandlung schlägt sich das Ammoniumperchlorat in Form von sehr feinen Kryställchen nieder, welche man mit Hilfe eines Centrifugalfilters oder anderer geeigneter Vorrichtungen auspresst. Hierauf wird das so erhaltene Perchlorat aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Organische Verbindungen.

Das Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure von G. F. Zacher (D.R.P. No. 103 856) besteht darin, dass die Vorschmelze behufs Vermeidung der Bildung von Humussubstanzen, welche Zersetzungs- und Oxydationsproducte sind, unter sorgfältigem Luftabschluss, am besten also durch Anwendung des Vacuums maschinell hergestellt wird, zumal die Vacuumanwendung auch gestattet, für die Herstellung der Vorschmelze, welche eine Aufschlussarbeit oder Vorpräparierung der reinen Cellulose durch die Alkalilauge für die Oxalsäureumbildung ist, mit viel

niedrigeren Temperaturen bis 180° gegen sonst 200 bis 250° und mehr auszukommen. Vortheilhaft ist es bei diesem Schmelzen, die Sägespäne vorher in dem zur Herstellung der Schmelze dienenden Kessel unter Vacuum zu entlüften und zu trocknen, da dann die durch das Vacuum in den Kessel gesaugte heisse concentrirte Lauge von den luftleeren trockenen Spänen aufgesogen wird und die Auflösung der Cellulose in der Lauge um so rascher erfolgt. Man kann auch die Sägespäne im Apparat vorher mit Wasser oder dünner Alkalilauge (4 bis 6° B.) durchkochen, die Flüssigkeit ablassen, evacuiren, die concentrirte Alkalilauge in den Apparat ziehen und die Schmelzarbeit beginnen. Zur Schmelzarbeit wird vorzugsweise ein Kessel benutzt, der einen Dampfmantel hat, mit einem Rührwerk und Bodenwärmer und ziemlich weitem Ablassstutzen mit einem Condensator bez. einer Vacuumpumpe verbunden ist und je nach Erforderniss mittels Dampf geheizt oder auch mittels Wasser oder Luft gekühlt werden kann. In diesen mässig erhitzten Kessel (100 bis 150°) bringt man zunächst das für eine Operation berechnete Sägemehl oder anderes cellulosehaltiges Material, evacuirt nach dem Schliessen des Kessels unter Bewegung des Rührwerkes und beseitigt zuerst Luft und Wasser aus dem Sägemehl. Darauf saugt man die vorher auf eine Temperatur von höchstens 130° gebrachte concentrirte Alkalilauge in den Kessel, hält das Rührwerk in langsamem Gang und steigert unter Aufrechterhaltung und sorgfältiger Controle des möglichst hohen Vacuums, aber vor Allem unter Vermeidung des Zutritts von Luft die Temperatur der Schmelzmasse nach und nach bis auf höchstens 180°. Diese ganze Schmelzarbeit, d. h. die Vorschmelze, ist in einigen Stunden vollendet und verläuft glatt und bei Verwendung gleicher Rohstoffe gleichmässig, so dass die Überwachung des Apparates und der Arbeit nicht schwierig ist. Die so hergestellte Vorschmelze kann man dann unter Luftzutritt im Apparate oder vortheilhafter auf heizbaren Platten, die mit geeigneten, leicht im Gange regulirbaren Rührern versehen sein müssen, in üblicher Weise zu einer trockenen, hellen, beinahe farblosen Schmelze in Pulverform verarbeiten.

Man füllt in den Kessel 260 k weisses Tannen- oder Pappelsägemehl, das 20 Proc. Feuchtigkeit enthält, trocknet und entlüftet bei 100 bis 150° Innentemperatur unter beständigem Rühren bei nahezu vollem Vacuum die Späne, was in etwa 30 Minuten geschehen ist, zieht dann mittels Vacuum die vorher in besonderem üblichen Apparate con-

centrirte heisse Lauge, und zwar 940 k Kalilauge (46° B.), welche 6 bis 7 Proc. kohlen-saures Kali enthält, langsam in den Apparat ein, wobei die Lauge 122° heiss ist, und arbeitet dann unter allmählicher Erhöhung der Temperatur der Reaktionsmasse auf 180° und unter langsamer Bewegung des Rührwerkes den Kesselinhalt bez. die Vorschmelze durch. Diese Arbeit ist in etwa 3 Stunden fertig. Darauf kühlt man die Vorschmelze auf etwa 160° ab und bringt durch umgekehrten Gang des Rührwerkes die Masse, welche eine hellgelbe Farbe hat und ziemlich dünnflüssig ist, auf eine heizbare Platte mit Rührwerk. Auf der Platte wird die Schmelze bei stetig, aber langsam steigender Temperatur, die man bis auf 320° bringen kann, etwa 4 Stunden lang fertig gearbeitet, das Rührwerk dabei in Gang erhalten. Die Schmelze ist ein hellgraues Pulver, das sich leicht und gut und fast farblos löst, enthält keine ungelöste Cellulose und liefert bei directer Fällung mit Kalk nahezu weisses Kalkoxalat. Der Oxalsäuregehalt der Schmelze ist 32 Proc.

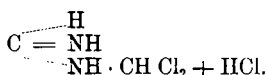
Als vortheilhaftes Verhältniss zwischen Cellulose und Kalilaugen wurde gefunden: 2,1 bis 2 Theile Ätzalkali auf 1 Theil reine Cellulose, d. h. bestes trockenes Sägemehl.

Darstellung von Monoacetylresorcin von Knoll & Cp. (D.R.P. No. 103 857). Es hat sich gezeigt, dass das Resorcin durch chemische Veränderung in ein Derivat übergeführt werden kann, bei dessen äusserlicher Anwendung in der Medicin die sonst häufig auftretenden entzündlichen Symptome möglichst vermieden werden. Das Resorcinmonoacetat, welches sich durch vorsichtige Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Resorcin gewinnen lässt, besitzt vor dem Resorcin und seinen bisher bekannten Derivaten den Vorzug der syropösen Consistenz, wodurch es ganz besonders zur dermatologischen Anwendung geeignet ist. Zur Darstellung desselben werden 10 k Resorcin mit einem Gemisch von 2,2 l Anhydrid und 1,8 l Eisessig etwa 1½ Stunden bei 40° digerirt, darauf wird die Lösung noch eine Stunde lang bei 45° gehalten. Hierauf wird das überschüssige Anhydrid durch vorsichtigen Wasserzuschuss zerstört und der Eisessig unter verminderem Druck und im Kohlensäurestrom vollständig abdestillirt. Im Rückstand befindet sich reines Resorcinmonoacetat. Dasselbe siedet bei 283° an demselben Thermometer, an dem das bekannte Resorcindiacetat bei 279° glatt überdestillirt. Es unterscheidet sich von letzterem ferner durch seine leichte

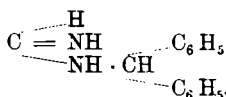
Löslichkeit in verdünnten Alkalien, sowie durch seine syrupöse Consistenz.

Es hat sich als zweckmässig herausgestellt, bei der Darstellung etwas mehr als 1 Mol. Anhydrid zu nehmen, da sonst leicht ein Theil des Resorcins unverändert bleibt. Steigt man zu stark mit der Temperatur, so bildet sich schon etwas Diacetat; hingegen bildet sich auch bei starkem Überschuss von Anhydrid unter 45° kein Diacetat. Das gleiche Resultat wird mittels Acetylchlorid erhalten, wenn man z. B. folgendermaassen verfährt: 5 k Resorcin werden in 7,5 l Eisessig gelöst und bei 25° mit 3,5 l Acetylchlorid behandelt, wobei gut gekühlt werden muss; zum Schluss erwärmt man noch eine Stunde auf 40°. Man verarbeitet die Masse wie oben angegeben und erhält reines Resorcinmonoacetat.

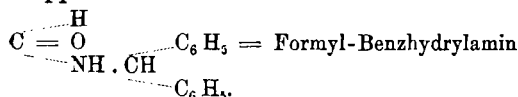
Darstellung von Benzhydrylamin, dessen Homologen und Analogen. Lässt man nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 103858) das Sequihydrochlorid der Blausäure 2 CNH.3 HCl auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken, so erhält man merkwürdige Resultate. Wie eine eingehende wissenschaftliche Untersuchung gezeigt hat, ist obiges Hydrochlorid seiner Constitution nach als das salzsaure Salz des Dichlormethylformamidins aufzufassen:



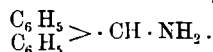
Verwendet man dasselbe zu der Friedel-Crafts'schen Reaction, so werden zwei Chloratome durch zwei Kohlenwasserstoff-, Phenoläther- u. s. w. Reste ersetzt und man erhält im einfachsten Falle:



Behandelt man diese primären Producte mit Alkalien, so wird zunächst die NH-Gruppe durch O ersetzt und man erhält



Beim längeren Kochen mit Alkalien wird die Formylgruppe abgespalten und man erhält als letztes Product Benzhydrylamin



1. Benzhydrylamin. 12 k Benzol werden mit 10 k Blausäuresesquichlorhydrat versetzt, worauf man in die Mischung unter Kühlung mit Eiswasser allmählich 10 k Aluminiumchlorid einträgt. Nachdem die

unter lebhafter Salzsäureentwicklung verlaufende Reaction beendet ist, giesst man auf Eis, wobei sich das salzsaure Salz des primären Reactionsproductes in farblosen Krystallen abscheidet. Um daraus Benzhydrylamin zu gewinnen, kocht man das Salz so lange mit kohlenstofffreier Natronlauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht und das abgeschiedene Öl sich klar in verdünnter Salzsäure löst. Dasselbe zeigt alle Eigenschaften des Benzhydrylamins.

2. Tolhydrylamin. 10 k Blausäuresesquichlorhydrat werden mit 20 k Toluol gemischt und unter guter Kühlung vorsichtig mit 10 k Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaction verläuft bei Weitem lebhafter als bei Verwendung von Benzol. Das Reactionsproduct wird in wenig Eiswasser eingetragen, wobei sich eine weisse, etwas klebrige Masse abscheidet. Man trennt dieselbe von der Flüssigkeit und erwärmt dann unter Zusatz von wenig Salzsäure so lange mit Wasser, bis das überschüssige Toluol verdampft und das Reactionsproduct in Lösung gegangen ist. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Kochsalz wird das salzsaure Tolhydrylformamidin abgeschieden, meistens in geschmolzenem Zustande. Kocht man dasselbe längere Zeit mit wässrigem oder alkoholischem Kali, so erhält man eine Base, die bei 317 bis 318° siedet, beim Abkühlen erstarrt und aus Ligroin in Form derber Nadeln vom Schmelzpunkt 93° krystallisirt. Dieselbe ist identisch mit dem von Goldschmidt und Stöcker durch Reduction des p-Tolylketoxims erhaltenen Tolhydrylamin.

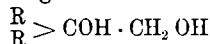
3. Hydrylaminbase aus Anisol. 17 k Anisol werden mit 10 k Blausäuresesquichlorhydrat versetzt, 10 k Aluminiumchlorid zugefügt und auf dem Wasserbad zunächst einige Stunden auf 70 bis 80°, zum Schluss bis auf 90° erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung aufhört. Es wird dann auf Eis gegossen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Reactionsproduct sich als dickes Öl zu Boden setzt. Die darüber stehende Flüssigkeit, die nur Spuren der Substanz gelöst enthält, wird von dem Öl getrennt und dasselbe hierauf in Wasser gelöst. Durch Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure wird aus dieser Lösung das Chlorhydrat der Base als röthliches, nicht erstarrendes Öl ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe nochmals gelöst und wieder ausgefällt. Um das so erhaltene Product in die Hydrylaminbase überzuführen, wird dasselbe mit einer Lösung von 30 k Kalihydrat in 300 l Wasser mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, wobei sich lebhaft Ammoniak entwickelt. Nach Been-

digung der Reaction wird die als dickes Öl ausgeschiedene Base in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Kochsalz das Chlorhydrat in Form feiner Nadelchen abgeschieden, die durch nochmaliges Lösen und Fällen mit Kochsalz gereinigt werden. Das so erhaltene Product stellt ein weisses oder schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, das bei 200° schmilzt. In verdünnter Salzsäure löst sich dasselbe klar auf, durch überschüssige Salzsäure wird es aus dieser Lösung nicht gefällt. Durch Zusatz von Ammoniak wird die freie Base als farbloses Öl abgeschieden.

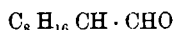
Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Benzhydrylaminbasen sollen zur Herstellung pharmaceutischer Producte und für Farbstoffzwecke Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung eines cyclischen Aldehyds der Terpenreihe. Behandelt man nach W. Krauth (D.R.P. No. 103 658) Cyklo-Linaloolen mit verdünnter Permanganatlösung, so erhält man nach der Gleichung:

$C_8H_{16} : C : CH_2 + H_2O + O = C_8H_{16} : COH \cdot CH_2OH$
das Glycol des Cyklo-Linaloolens. Dieses Glycol kann in gleicher Weise wie andere Glycole der allgemeinen Formel:



durch verdünnte Säuren, Chlorzink oder andere geeignete Condensationsmittel unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Umlagerung in den zugehörigen Aldehyd von der Formel:



übergeführt werden.

Man schüttelt 1 k Cyklo-Linaloolen mit 5 l Wasser und lässt während des Schüttelns tropfenweise so viel einer 1 proc. Permanganatlösung zufließen, als der Abgabe von 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Cyklo-Linaloolen entspricht. Nachdem die rothe Farbe des Permanganates verschwunden ist, saugt man vom Braunstein ab, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dampft auf 6 bis 8 l ein. Hierbei geht etwa unverändert gebliebenes Cyklo-Linaloolen mit den Wasserdämpfen weg. Man setzt hierauf dem Rückstand 0,5 l concentrirte Salzsäure bez. 5 proc. Schwefelsäure zu und destillirt so lange, als noch Öltropfen mit den Wasserdämpfen übergehen. Der vom Destillat abgehobene Aldehyd kann durch Destillation im Vacuum oder über die Bisulfitverbindung noch weiter gereinigt werden. Dieser Aldehyd soll Verwendung in der Parfümerie finden.

Darstellung von Homologen des Phloroglucins. L. Cassella & Cp. (D.R.P. No. 103 683) haben gefunden, dass sich Homologe des Phloroglucins in sehr einfacher Weise und fast quantitativ gewinnen lassen, wenn man nach dem Verfahren des Patentes No. 102 358 die Salze des leicht zugänglichen 1-Methyl-2.4.6-triamidobenzols, des 1.3-Dimethyl-2.4.6-triamidobenzols und des 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triamidobenzols mit Wasser einige Zeit auf 100° erhitzt. Dasselbe Resultat wird in verhältnissmässig längerer Zeit erzielt, wenn man die Einwirkungstemperatur erniedrigt. Bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart von freien Mineralsäuren werden die Homologen des Phloroglucins ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht gebildet. Die Methyltriamidobenzole werden nach der bekannten Methode aus den betreffenden Trinitroproducten durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen.

Darstellung von Verbindungen der Albumine mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen. Nach Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, v. Rad (D.R.P. No. 103 580) können Verbindungen des Caseïns mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen, gewonnen werden, indem man freies Caseïn in Alkohol suspendirt und mit einer conc. wässerigen oder alkoholischen Lösung des betreffenden Metallsalzes mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur kocht. Diese Methode ist allgemeiner Anwendung fähig, so dass auf diesem Wege auch Quecksilber-, Silber- und Eisenverbindungen von Albuminen aus Milch, Blut, Eiern oder Pflanzen leicht und glatt dargestellt werden können. 40 k fein gepulvertes Eialbumin werden in so viel Alkohol von 90 bis 95 Proc. suspendirt, dass die Masse gut bedeckt ist. Zu dieser Mischung gibt man eine conc. wässrige oder alkoholische Lösung von 8 k Quecksilberchlorid und erhitzt am Rückflusskühler mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter beständigem Durchrühren der Masse. Darauf wird der Alkohol abgesaugt und der Rückstand mit warmem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat unverändertes Quecksilberchlorid nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Masse wird dann abgepresst und bei gelinder Temperatur getrocknet.

Ersetzt man in obigem Beispiel das Quecksilberchlorid durch die äquivalente Menge Silbernitrat bez. Eisenchlorid, so wird die entsprechende Silber- bez. Eisenverbindung erhalten. An Stelle der angeführten Metallsalze können auch andere in Wasser oder Alkohol lösliche Salze angewendet wer-

den. Es hat sich nun gezeigt, dass in allen Fällen, bei denen Halogensalze der Metalle in Anwendung kommen, auch das Halogen an der Reaction theilnimmt. So enthält z. B. die Verbindung aus Casein und Quecksilberchlorid 2,79 Proc. Chlor, die Verbindung aus Casein und Eisenchlorid 3,08 Proc. Chlor.

Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen. Man erhält die Nitrobenzylanilinsulfosäuren durch Einwirkung der Nitrobenzylchloride (bez. der Gemenge von Nitrobenzylchlorid und Nitrotoluol, welche bei der partiellen

o-Nitrobenzyl-o-Toluidinsulfosäure aus o-Nitrobenzyl-o-toluidin,			
p-	-	-o-	-
o-	-	-p-	-
p-	-	-p-	-
o-	-	-Xylidinsulfosäure	-
p-	-	-	-

Chlorirung der Nitrotoluole entstehen) auf die Sulfosäuren des Anilins und deren Homologe. Dieses Verfahren liefert vorzügliche Ausbeuten an tadellosem Material, hat aber den Übelstand, dass es mit einem ziemlich kostspieligen Material arbeitet. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 103 859) versuchten, die Nitrobenzylanilinsulfosäure durch Sulfuriren der Nitrobenzylaniline zu erhalten. Die Versuche haben entschieden, dass sowohl das o- und p-Nitrobenzylanilin, als auch deren Homologen sich im Phenyl-(Amin)-Rest sulfuriren lassen und demgemäss Producte liefern, welche bei der Oxydation nach dem Verfahren des Pat. No. 93 539 glatt Nitrobenzaldehyde liefern. Die Einwirkung der Schwefelsäure, besonders der rauchenden Säure, auf die Nitrobenzylaniline muss mit Vorsicht eingeleitet werden, da im Gegenfalle leicht unter explosionsartiger Reaction vollständige Zersetzung eintreten kann. Die Nitrobenzylaniline lösen sich in überschüssiger Schwefelsäure (Monohydrat) zunächst unverändert auf; beim Erwärmen dieser Lösung geht allmählich der grösste Theil der Base in Sulfosäure über; um eine vollkommene Sulfurirung zu erzielen, bedarf es sehr langer Zeit. Man arbeitet daher zweckmässig mit einem Gemenge von gewöhnlicher und von rauchender Schwefelsäure, z. B. etwa in folgender Art.

Man löst 85 k o- oder p-Nitrobenzylanilin (oder die äquimoleculare Menge einer homologen Nitrobenzylbase) auf in 170 k Schwefelsäure (Monohydrat) und lässt bei Wasserbadtemperatur in diese Lösung die berechnete Menge SO_3 in Form von rauchender Schwefelsäure, hier also 52 k rauchende Schwefelsäure von 60 Proc. SO_3 langsam einfließen; die Sulfurirung ist in 2 bis

4 Stunden beendet. Man lässt erkalten und verdünnt hierauf mit etwa 100 k Eiswasser, wobei sich die Nitrobenzylanilinsulfosäure abscheidet. Durch Filtriren entfernt man den grössten Theil der schwefelsauren Mutterlauge; hierauf rührt man die rohe Nitrosulfosäure mit Wasser an und verwandelt auf bekannte Weise in das Kalksalz. Die Lösung des Kalksalzes filtrirt man vom ausgeschiedenen Gyps ab und fällt aus dem Filtrat die Nitrosulfosäure mit einer verdünnten Mineralsäure.

Auf gleiche Weise wurden folgende Nitrobenzylsulfosäuren hergestellt:

In ihren Eigenschaften weichen die genannten Sulfosäuren von einander wenig ab: sämtliche sind gelbliche, krystallinische Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Sämtliche liefern, wie bereits erwähnt, bei der Oxydation Nitrobenzaldehyde.

Darstellung monomolecularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols. Nach E. Merck (D.R.P. No. 103 581) lässt sich die Darstellung genannter Stoffe in der Kälte durch Säureanhydrid glatt bewerkstelligen, wenn man die Operation bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure oder eines anderen Condensationsmittels, wie Natriumacetat, Chlorzink, Säurechlorid u. dgl., unter Rühren vornimmt. Die entstehenden Säurederivate sind monomolecular. Condensationsmittel wurden seither für die Darstellung von monomolecularen Säurederivaten des Eugenols und Isoeugenols nicht verwendet. Nach vorliegendem Verfahren ist die Reaction mit einem sehr geringen Überschuss von Säureanhydrid in kürzester Zeit vollendet, ohne dass die Bildung schmieriger und harzartiger störender Nebenproducte auch nur in Spuren eintritt.

In ein Gemisch von 100 Th. Eugenol und 60 Th. Essigsäureanhydrid wird unter Rühren und Kühlung mittels Kältegemisches eine Lösung von 1 Th. con. Schwefelsäure in 5 Th. Essigsäureanhydrid eingetragen. Die Reaction geht unter bedeutender Wärmeentbindung vor sich und ist kurz nach dem Eintragen der Schwefelsäure beendet. Durch Isoliren nach bekannten Methoden wird das Aceteugenol in reinem Zustande und in quantitativer Ausbeute erhalten. Ebenso glatt verläuft die Reaction bei Anwendung von Isoeugenol.

In ein Gemisch von 100 Th. Isoeugenol (bez. Eugenol) und 70 Th. Essigsäureanhydrid lässt man unter Rühren und Kühlung 10 Th. Acetylchlorid tropfenweise einlaufen. Kurz nach dem Eintragen des Säurechlorids ist die Reaction beendet. Die Isolirung geschieht nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids und Säurechlorids vermittels verdünnter Natronlauge in bekannter Weise.

In ein Gemisch von 100 Th. Isoeugenol (bez. Eugenol) und 80 Th. Essigsäureanhydrid wird unter Rühren eine heiss bereitete Lösung von 5 Th. frisch geschmolzenem Natriumacetat in 10 Th. Eisessig eingetragen und 1 bis 2 Tage bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen.

In ein Gemisch von 100 Th. Isoeugenol (bez. Eugenol) und 80 Th. Essigsäureanhydrid wird eine heiss bereitete Lösung von 5 Th. Chlorzink in 10 Th. Eisessig unter Rühren eingetragen. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet.

In ein Gemisch von 100 Th. Isoeugenol (bez. Eugenol) und 100 Th. Propionsäureanhydrid wird bei -10° (also im Kältegemisch) eine Lösung von 1 Th. conc. Schwefelsäure in 5 Th. Eisessig unter Rühren eingetragen. Die Reaction geht unter bedeutender Wärmeentbindung vor sich und ist kurz nach dem Eintragen der Schwefelsäure beendet. Das erhaltene Reactionsproduct (Propionylisoeugenol) ist eine ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 288 bis 292° unzersetzt siedet.

Stärke, Zucker.

Zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke wird nach Siemens & Halske (D.R.P. No. 103 399) entweder die gewaschene Grünstärke in Milchform mit der freies Chlor enthaltenden verdünnten Lösung von Salpetersäure versetzt (die Lösung für die Stärkemilch wird so gewählt, dass nach dem Centrifugiren auf 10 hk späterer trockener Handelsstärke $1\frac{1}{2}$ k Salpetersäure von 64 Proc. und 300 g freies Chlor kommen), 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde unter Umrühren wirken gelassen, centrifugirt und auf einem der bekannten Wege getrocknet und die Trocknung bei Temperaturen von 75 bis 80° so lange fortgesetzt, bis herausgenommene, ausgewaschene Proben in siedendem Wasser klar löslich und geruchlos sind.

Oder man kann die Handelsstärke bei allmählichem Zusatz und unter guter Durchmischung mittels geeigneter Rührwerke mit der freies Chlor enthaltenden Mischung der verdünnten Salpetersäure unter Anwendung

einer feinen Brause vermischen, das Gemisch mehrere Stunden anziehen lassen und das so erhaltene kaum handfeuchte Gut in den üblichen Trockenapparaten Temperaturen von 75 bis 80° bis zur Löslichkeit der neutralen Stärke in siedendem Wasser aussetzen. Bei letzterem Verfahren hat sich der Zusatz von 180 l einer Lösung von $1\frac{1}{2}$ k 64proc. Salpetersäure und 300 g darin gelösten freien Chlors zu 10 hk Handelsstärke als der vortheilhafteste erwiesen.

Beurtheilung des Barytverfahrens. F. Strohmayer (Österr. Zucker 1898, Sonderabdr.) hält die Verwendung von Baryumverbindungen für unbedenklich. Die üblichen Verfahren werden derartig durchgeführt, dass das zu erhaltene Endproduct, d. i. verkaufsfähiger Consumzucker, frei von jeder Barytverbindung ist. Wie sich beim Strontiumverfahren ein strontiumfreies Product herstellen lässt, so verhält es sich auch beim Barytverfahren bezüglich des Baryts; ja die Aufgabe bei letzterem ist sogar eine leichtere als bei ersterem, da Baryt weit schwerer lösliche Verbindungen als Strontium ergibt. Der Consumzucker, namentlich in festen Stücken verschiedener Form und Grösse, ist überhaupt ein Product, in welchem sich jede Verunreinigung leicht kenntlich macht, so dass solche nur in unbedenklichen Spuren vorkommen können. Consumzucker, welcher 0,1 Proc. Feuchtigkeit (Wasser) enthält, würde kaum verkaufsfähig sein, wenn sein Zuckergehalt unter 99,7 Proc. herabgehen würde. Selbst bei dieser unteren Grenzzahl, welche nur bei minderwerthigen Consumzuckersorten anzutreffen ist, kämen daher nur 0,2 Proc. auf die verschiedenen Verunreinigungen, eine Grösse, die in Bezug auf die Menge, in der Zucker genossen wird, wohl kaum eine Bedeutung besitzt.

Aufbewahrung von Sandzucker. W. Gredinger (Österr. Zucker. 1898, 690) beobachtete, dass Sandzucker, wenn sie warm eingelagert werden, schon nach einigen Tagen ihre Farbe verändern, dass sie aber, wenn sie vor ihrer Einlagerung gut gekühlt werden, ihre ursprüngliche Farbe beibehalten. So hatte er wiederholt Gelegenheit zu bemerken, dass ein mittels Dampfdecke erzeugter Sandzucker, welcher warm, so wie er von den Schleudern kam, gereutert und eingelagert wurde, bereits nach 4 bis 5 Tagen im Innern des Haufens derart gelb wurde, dass er kaum lieferfähig war. Ein auf dieselbe Weise erzeugter Sandzucker veränderte jedoch, als er vor dem Reutern gut gekühlt wurde, seine Farbe fast gar nicht.