

Entfernung von Arsen aus arsenhaltigen Röstgasen. Lässt man nach Angabe des Vereins chemischer Fabriken (D.R.P. No. 106 715) arsenhaltige Röstgase durch eine rothglühende Schicht von eisenoxydhaltigen Materialien streichen, am zweckmässigsten Kiesabbrand, so wird das Arsen der Röstgase von den eisenoxydhaltigen Materialien technisch vollkommen zurückgehalten. In ähnlicher Weise wie Eisenoxyd können andere Oxyde dienen, welche, wie z. B. das Chromoxyd, mit den Oxydationsstufen des Arsens ähnliche feuer- und säurebeständige Verbindungen bilden, wie es diejenigen des Eisenoxyds sind. Die zur Zurückhaltung des Arsens benutzten Oxyde sind je nach der fortgeschrittenen Sättigung mit Arsen durch frische Oxyde zu ersetzen.

Organische Verbindungen.

Zur Herstellung von luftfreiem Fluoroform wird nach Valentiner & Schwarz (D.R.P. No. 106 513) das Entwicklungsgefäss *A* (Fig. 315) etwa bis zur halben Höhe schichtenweise mit Jodoform

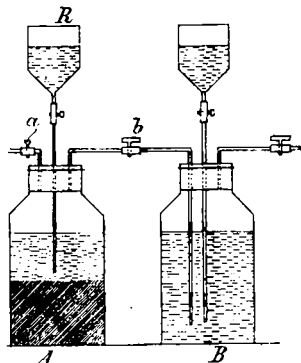


Fig. 315.

und Fluorsilber mit jedesmaliger Zwischenlage von Sand beschickt. Darauf wird durch Auffüllen des ganzen Gefässes mit Wasser alle Luft daraus verdrängt; die Hähne *a* und *b* werden geschlossen, während der Hahn zum Behälter *R* geöffnet bleibt. Sobald die wässrige Fluorsilberlösung durch den Sand bis zur ersten Jodoformschicht gedrungen ist, beginnt die Entwicklung von Fluoroform. Das Gas sammelt sich im oberen Theil des Gefässes und drückt ein entsprechendes Volumen Wasser in den Behälter *R*. Hat man auf diese Weise das Entwicklungsgefäss bis zur gewünschten Höhe unter Fluoroformatmosphäre gesetzt, so schliesst man den Behälter *R* ab, öffnet den Hahn *b* und setzt ebenso auch das mit Kupferchlorürlösung ganz angefüllte Wasch-

gefäss *B* und zuletzt das mit Wasser gefüllte zweite Waschgefäss unter Fluoroformatmosphäre. Darauf öffnet man die wie alle übrigen Leitungsröhren mit Wasser angefüllte Verbindungsröhre zum Gasometer, wo das luftfreie, chemisch reine Fluoroformgas aufgefangen wird. Die Entwicklung ist von Anfang bis zu Ende eine gleichmässig ruhige und kann durch Vermischen des Jodoforms mit Sand zur besseren Durchdringung für die wässrige Fluorsilberlösung beliebig geregelt werden.

Acidylmorphincarbonsäureester werden nach E. Merck (D.R.P. No. 106 718) dargestellt aus den Acidylmorphinen, z. B. Acetylmorphin, Propionylmorphin u. s. w., durch Behandeln mit Chlorkohlenestern und Alkali im molecularen Verhältniss. Man lässt beide Stoffe in der Kälte unter Umschütteln auf eine Suspension des Acidylmorphins in Benzol einwirken, indem man die berechnete Menge Alkalilösung immer nur in kleinen Antheilen zufließen lässt, um eine Spaltung des Acidylmorphins durch freies Alkali zu vermeiden. Die Umsetzung findet sofort beim Umschütteln statt und die gebildete neue Verbindung löst sich im Benzol, während das als Nebenproduct entstehende salzsaure Alkali in der wässrigen Lösung sich findet. Nach beendeter Reaction hebt man die Benzollösung ab, wäscht und trocknet sie und erhält nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Acidylmorphincarbonsäureester in fast reinem Zustande.

Zur Herstellung von Acetylmorphincarbonsäureäthylester wir z. B. 1 k Acetylmorphin fein gepulvert in 12 k Benzol suspendirt und dazu 330 g Chlorkohlensäureester zugefügt. In diese Flüssigkeit lässt man unter kräftigem Schütteln 161 g Kali in etwa 10proc. Lösung in kleinen Mengen zufließen. Wenn alles eingetragen, ist auch der Geruch nach Chlorkohlensäureäther verschwunden. Man lässt absetzen und hebt die Benzollösung ab. Nachdem man sie mit Wasser gewaschen und dann getrocknet hat, destillirt man das Benzol ab. Der Ester bleibt in fast reinem Zustande als feste krystallinische Masse zurück. Nach dem Umkrystallisiren aus der drei- bis vierfachen Menge absoluten Alkohols erhält man ihn in schönen glasglänzenden Nadeln oder Prismen, welche bei 150° schmelzen. Durch Behandeln der fein gepulverten Substanz mit der genau gemessenen Menge titrirter Salzsäure erhält man das salzsaure Salz in kleinen farblosen Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 185° schmelzen. Sie geben mit Platinchlorid ein Platinsalz, das in gelb-

rothen Nadelchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 210° .

Acetylmorphincarbonsäuremethylester wird unter Anwendung von Chlorkohlensäuremethylester gerade so dargestellt wie der Äthylester. Die Verbindung bildet derbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 168° .

Acetylmorphincarbonsäurepropylester ist ein Analogon der beiden vorhergehenden Ester und krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 120° .

Die Verbindungen sollen medicinische Verwendung finden.

Reinigung von rohem Holzeßig. Nach Angabe der Actiengesellschaft für Trebertrocknung (D.R.P. No. 107 094) wird roher Holzeßig während 1 bis 2 Stunden in Autoclaven bei einem Druck bis zu 5 Atmosph. erhitzt. Die dem Holzeßig beigemengten Fremdkörper scheiden sich (angeblich) bei dem Erhitzen theils als Öle, theils in mehr kohligter Form aus. Nach dem Erkalten des Autoclaveninhaltes wird die Essigsäure durch Filtration von den Ausscheidungen getrennt und in Form einer klaren Brühe erhalten. Die so der Reinigung unterworfenen Holzeßige können zwecks Concentrirung und weiterer Reinigung destillirt werden. Meist soll jedoch die nach diesem Verfahren hergestellte Essigsäure derart rein sein, dass für viele Verwendungszwecke nochmalige Reinigung überflüssig ist.

Nach dem fernerem D.R.P. No. 107 227 soll es gelingen, sehr reine hochprocentige Kalkacetate zu erhalten, wenn der rohe Holzeßig vor seiner Destillation einer Art Verseifung unterworfen wird, welche die Verunreinigungen zerstört bez. in unlösliche Harze überführt, die sich von der klaren Holzeßigbrühe durch Filtration leicht trennen lassen. Die hiernach aus der Destillationsblase übergetriebenen und in vorgelegter Kalklauge aufgefangenen flüchtigen Bestandtheile des Rohholzeßigs liefern (angeblich) Acetate von vorzüglicher Reinheit.

Der Reinigungsprocess wird in der Weise ausgeführt, dass man die Rohessige aus einer Kupferblase abtreibt, dabei jedoch die entwickelten Dämpfe und Destillate durch zwei bis drei hinter einander geschaltete Vorlagen leitet, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt sind. Die sich hier als Harze ausscheidenden Verunreinigungen werden von Zeit zu Zeit aus der Waschflüssigkeit entfernt, worauf letztere wieder zu neuer Verwendung geeignet ist. Die Waschvorlagen müssen selbstverständlich während der Dauer der Destillation auf einer Temperatur von

etwa 100° gehalten werden, damit die zuströmenden Wasser- und Essigsäuredämpfe nicht condensirt, sondern erst in den vorgelegten Kalklaugen absorbirt werden.

Herstellung von Cyanalkalien. Nach G. Glock (D.R.P. No. 108 152) zersetzt kaltes oder mässig warmes Alkali Ammoniumformiat oder Formamid zu Alkaliformiat und Ammoniak; geschmolzenes Alkali dagegen spaltet Wasser ab und bildet glatt Blausäure, mit der es sich sofort zu Cyanalkali verbindet. Arbeitet man mit reinem Formamiddampf, so genügt allerdings schon eine Temperatur von 200° zur Zersetzung; ist aber noch Ammoniumformiatdampf oder Wasserdampf zugegen, so muss man über 360° erhitzen. Demnach wird Ammoniumformiat im Autoclaven allein oder mit Chlorzinkammoniak auf 200 bis 300° erhitzt, das entstandene Formamid wird abdestillirt und dessen Dämpfe durch geschmolzenes Kali oder Natron oder eine Mischung beider geleitet. Bei Formamid, das noch Ammoniumformiat oder Wasser enthält, muss das geschmolzene Alkali über 360° erhitzt werden.

Darstellung von Isatinen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 107 719) hat gefunden, dass Isatin seine Homologen und Analogen unerwarteter Weise und entgegen den Literaturangaben mit überraschender Leichtigkeit und in vortrefflichen Ausbeuten durch directe Oxydation des Indoyls, der Indoxylsäure, ihrer Alkylderivate, der Homologen sowie auch der in der α -Stellung des Indol-(Pyrrol-)kerns nicht amidirten Analogen dieser Verbindungen erhalten werden können, ohne dass eine vorherige Darstellung von Indigo erforderlich ist, oder selbst eine intermediäre Bildung desselben während der Oxydation sichtbar wird. Diese Oxydation kann mit sehr beträchtlichen Ausbeuten und in einer Operation mit fast jedem der gebräuchlichen Oxydationsmittel in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung ausgeführt werden; nur Eisenchlorid und Sauerstoff, z. B. Luftsauerstoff, konnten seither noch nicht mit Erfolg verwendet werden, da sie als schwache Oxydationsmittel zu Indigo führen. Hingegen kann Luftsauerstoff zur Oxydation der Alkaliverbindungen von Indoxyl bez. Indoxylsäure u. s. w. dienen, wenn man die Alkaliverbindungen in trockener, hoch erhitzter Form anwendet, wie dies gemäss dem Verfahren des Patents 105 102 der Fall ist, nach welchem aus aromatischen Glycinen durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Gemischen von Ätzalkalien und alkalischen

Erden in Gegenwart von beschränkten Mengen Luft (Luftsauerstoff) Isatine bez. isatinsaure Salze entstehen.

Die Oxydation verläuft nach dem vorliegenden Verfahren im Allgemeinen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber am zweckmässigsten bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 70 bis 100°, ausgeführt. Hierbei kann man sowohl das Oxydationsmittel in die indoxylhaltige Lösung eingetragen, als auch umgekehrt verfahren.

Geeignete Oxydationsmittel sind beispielsweise die folgenden:

a) In saurer Lösung: Kaliumbichromat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat, verdünnte Salpetersäure.

b) In neutraler Lösung: Kaliumpermanganat (welches z. B. durch Magnesiumsulfat neutral gehalten wird).

c) In alkalischer Lösung: Ammoniumpersulfat, Kaliumchromat, Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Jod, Brom, Chlor,

Ferrisulfat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid (mit Natronlauge gefällt), Bleisuperoxyd, Braunstein.

Als Ausgangsmaterialien dienen z. B.: Indoxyl, Indoxylsäure bez. die nach Patenten 54 626, 56 273 und Zusätzen und nach Patent 85 071 erhaltenen Schmelzproducte, ferner Äthylindoxyl, Indoxylsäureester, Acetylindoxylsäureester (Ber. 14, 1742), p-Methylindoxylsäureester, β -Naphthindoxylsäureester bez. die zugehörigen Säuren (franz. Pat. 259 689 v. 14. Sept. 1896) u. dgl.

Die das Isatin enthaltenden Lösungen können ohne Abscheidung und Reinigung des Isatins zu Condensationen verwendet werden, z. B. zur Darstellung von Indigo-roth. Soll das Isatin isolirt werden, so wählt man zweckmässig solche Oxydationsmittel, die in den Lösungen möglichst wenig Salze hinterlassen, etwa Kaliumpermanganat, Kupfersulfat oder Braunstein in alkalischer Lösung.

Bromabkömmlinge des Anthrachinons. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 107 721) haben gefunden, dass man schon bei niedriger Temperatur sehr leicht und glatt zu technisch wichtigen Bromverbindungen gelangt, wenn man Brom auf eine Lösung von Anthrachinon in rauchender Schwefelsäure einwirken lässt.

Man löst z. B. 10 k Anthrachinon in 200 k rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. SO_2 -Gehalt und lässt zu dieser Lösung bei 20° unter lebhaftem Umrühren langsam 30 k Brom einfließen, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur der Schmelze nicht über 50 bis 60° steigt. Nachdem das Brom

eingetragen ist, hält man die Temperatur noch etwa 3 Stunden bei 40 bis 50°, worauf die Reaction beendet ist. Man verdünnt nun die Schmelze mit Monohydrat und giesst unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln auf Eis, wobei sich ein feiner röthlich gefärbter krystallinischer Niederschlag abscheidet, welcher neutral gewaschen und getrocknet wird. Er besteht zum grössten Theil aus zwei schwer löslichen Bromanthrachinonen. Man extrahirt zunächst mit Aceton, um leicht lösliche Beimengungen zu entfernen, und behandelt den Rückstand mit 10 Th. siedendem Nitrobenzol, wobei das leichter lösliche Bromanthrachinon (Bromanthrachinon A) in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet es sich aus der Nitrobenzollösung in feinen Krystallen aus. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Xylol oder Nitrobenzol erhält man es rein in Form von gelben Nadeln. Eine Brombestimmung ergab 62,17 Proc. Brom, mithin ist es wahrscheinlich ein Tetrabromanthrachinon, welches 61,07 Proc. Brom verlangt.

Der in Nitrobenzol ungelöst gebliebene Rückstand enthält das andere Product (Bromanthrachinon B), welches in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, in fast reiner Form. Man erhält es ganz rein durch Umkrystallisiren aus viel Nitrobenzol, aus welchem es sich in feinen gelben Nadelchen ausscheidet. Eine Brombestimmung ergab hier 72,83 Proc. Brom. Es ist mithin augenscheinlich ein Heptabromanthrachinon, welches 73,58 Proc. Brom verlangt.

Farbstoffe.

Stickstoffhaltige Farbstoffe der Anthracenreihe. Lässt man auf die Bromabkömmlinge des Anthrachinons (Pat. 107 721) primäre aromatische Amine einwirken, so gelangt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 107 730) zu Producten, welche den im Pat. 86 150 beschriebenen Farbkörpern ausserordentlich ähnlich sind. So lassen sich dieselben z. B. durch Behandeln mit Sulfirungsmitteln in violette bis grüne Wollfarbstoffe überführen, die von hervorragender Echtheit sind.

Die Condensation wird bei der Siedetemperatur des betreffenden Amins ausgeführt, sie verläuft alsdann ohne Condensationsmittel und in kurzer Zeit. Das Bromanthrachinon A liefert bei der Condensation violette Producte, während aus dem Bromanthrachinon B (je nach der Dauer der Reaction) gelbgrüne bez. blaugrüne Farbstoffe entstehen.