

toren, welche auf die Hypochloritbildung störend einwirken und denen man durch geeignete Maassnahmen begegnen muss: einmal die Reduction von bereits fertig gebildetem Hypochlorit an der Kathode und dann die Oxydation desselben zu Chlorat an der Anode durch die hier stets frei vorhandene unterchlorige Säure. Vermindert werden beide Faktoren durch möglichst hohe Stromdichten, hinreichende Abkühlung des Elektrolyten und durch Elektroden, deren Form einen möglichst raschen Ausgleich der sie umgebenden Flüssigkeit mit der Gesamtlösung gestattet. Über eine bestimmte Grenze der Hypochloritconcentration (nach Ansicht des Verf. 0,3 g Hypochloritsauerstoff = 1,33 g bleichendem Chlor in 100 ccm) hinauszugehen, erscheint nicht zweckmässig, da mit wachsender Hypochloritconcentration auch die Beteiligung des Hypochlorits an der Stromleitung wächst und hiermit vermehrte Bildung von unterchloriger Säure und nutzloser Stromverbrauch verbunden ist. Von den in der Technik eingeführten Verfahren beschreibt Verf. das Kellner'sche, sowie das Ottel-Haas'sche eingehend. Kellner sowohl wie Ottel und Haas arbeiten mit doppelpoligen Elektroden. Ersterer verwendet sog. Spitz- und Kantenelektroden aus Platin, d. h. in Glasplatten eingesetzte und an beiden Breitseiten der Platten hervorragende Platinstifte bez. durch Zwischenstücke verbundene

weitmaschige Platindrahtnetze. Er erreicht dadurch die erforderliche hohe Stromdichte, bewirkt jedoch gleichzeitig hierdurch eine stärkere Erwärmung, so dass eine besondere Kühlranlage für den Elektrolyten nötig wird, der abwechselnd diese und die Elektrolysirgefässe durchfliesst. Haas und Ottel dagegen verwenden an Stelle des teuren Platins Elektroden aus besonders präparirter Kohle, zwischen denen sie den Elektrolyten abwechselnd auf- und absteigen lassen. Beide Verfahren sollen einen ähnlichen Nutzeffekt geben, wenn ca. 10-proc. Steinsalzlösungen darin verarbeitet werden. (Nach Haber für das Kellner'sche Verfahren bei einem Gehalt von ca. 1 g bleichendem Chlor und 0,225 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm mit einer Stromausbeute von 50 bis 70 Proc.)

Die praktische Ausführung des seinerzeit von Hermite angegebenen Verfahrens zur Herstellung von Bleichlösungen aus Meerwasser scheiterte vorzugsweise an dem hohen Gehalte des letzteren an Magnesiumsalzen (von 3,5 Proc. Gesamtsalz nur 2,7 Proc. Chlornatrium, der Rest hauptsächlich Magnesiumsalze), welche bei der Elektrolyse unlösliches Magnesiumhydroxyd und freies Chlor bildeten und erst nach Ausfällung der gesammten Magnesia Hypochloritbildung zuließen. Hierdurch erklärt sich nach Ansicht des Verf. auch das eigenthümliche Verhalten der Hermite'schen Bleich- und Disinfectionslösung.

-id-

Patentbericht.

Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen.
(No. 107 504. Vom 8. September 1898 ab.
Kaliwerke Aschersleben und Dr. Konrad Kubierschky in Aschersleben.)

Für den Gegenstand der Erfindung kommt die Löslichkeit der Gase und Dämpfe in Flüssigkeiten in Betracht. Ganz allgemein hängt diese Löslichkeit ab von der Natur des Lösungsmittels, vom Druck und von der Temperatur, und zwar ist die Löslichkeit um so grösser, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist. Nach dem Henry Dalton'schen Gesetz ist die Löslichkeit proportional dem absoluten Druck und dem Partialdruck. Z. B. sei die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit bei Atmosphärendruck L , so wird diese Löslichkeit bei 4 Atm. absolutem Druck $4 \cdot L$ und bei nur 20 Proc. des zu lösenden Gases in dem zur Lösung gelangenden Gemisch $4 \cdot L \cdot 20$ sein, d. h. der absolute Druck ist 4 und der Partialdruck gleich $\frac{1}{5}$. Beim Wechsel der Temperaturen ändert sich nur L , während der absolute Druck und der Partialdruck immer ihre Wirkung mehr oder weniger beibehalten. Die Nichtbeachtung dieser physikalischen Gesetze ist die Veranlassung gewesen, dass eine grosse Reihe zur Entmischung von Gasen angegebener Verfahren ohne Erfolg bleiben mussten. So konnte das von Mallet (Wagner, Chem.-techn. Jahressbericht 1870, S. 730 ff.) angegebene Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft durch Auflösung von Luft bei erhöhtem Druck in Wasser und nachherige Druckentlastung keinen Erfolg haben; denn wenn die Löslichkeit von Sauerstoff

in Wasser gleich 2 ist, so ist die von Stickstoff etwa gleich 1. Bei 5 Atm. absolutem Druck würden sich also aus Luft mit 20 Proc. Sauerstoff entsprechend dem Partialdruck auflösen

$$\begin{aligned} \text{Sauerstoff} & \text{ gleich } 2 \times 5 \times \frac{1}{5} = 2 \\ \text{Stickstoff} & \text{ " } 1 \times 5 \times \frac{1}{5} = 1 \end{aligned}$$

d. h. das gelöste Gemisch würde im besten Falle $33\frac{1}{3}$ Proc. Sauerstoff enthalten. Bei nachfolgender Druckentlastung entweicht aber durchaus nicht, wie Mallet annimmt, das gelöste Gas mit demselben Procentgehalt, vielmehr kann es nur mit etwa 30 Proc. entweichen, während das gelöst bleibende Gas etwa 44 Proc. enthält. Die Menge des nicht entweichenden Sauerstoffs beträgt 30 Proc. von der eingeschlossenen Menge Sauerstoff, so dass dadurch ein beträchtlicher Productionsverlust entsteht. Derselbe macht sich natürlich bei weiterer Verarbeitung des 30-proc. Gases auf höherprozentiges in ähnlicher Weise geltend. Noch schlimmer stehen die Verhältnisse bei der Gewinnung von Kohlensäure aus Rauch- oder Kalkofengasen.

Durch das Verfahren des Patentanspruchs sollen die Mängel der geringen Ausbeuten und der schlechten Entmischung gehoben werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen, bei welchem die verschiedene Löslichkeit der Gase bez. Dämpfe zur Trennung derselben in bekannter Weise benutzt wird, indem die Lösflüssigkeit sich bei hohem Druck oder niedriger Temperatur oder beider zugleich mit dem Gas- bez. Dampfgemisch sättigt, während sie dasselbe bei niedrigem Druck oder hoher Temperatur oder beider zugleich wieder abgibt, dadurch gekennzeichnet, dass das

Rohgas, ehe es in den Absorber tritt, vorher bei niedrigem Druck oder hoher Temperatur oder beiden zugleich der in den Absorber zurückfliessenden Löseflüssigkeit entgegengeführt wird, wodurch eine schärfere Zerlegung der Gemische und eine leichtere Gewinnung der Produkte erzielt wird.

Reinigung von Roh-Ätzalkalilaugen durch Diffusion. (No. 108 500. Vom 19. Mai 1898 ab. Chemische Fabrik Griesheim in Frankfurt a. M.)

Während man in der Dialyse ein ausgezeichnetes Mittel besitzt, krystallisirende von nicht krystallisirenden Körpern zu trennen, schien dieses Mittel bisher wenig geeignet, eine praktisch in Betracht kommende Trennung der Krystalloide unter einander herbeizuführen. Ein näheres Studium der Diffusion eines Gemenges von Kalihydraten mit Chloriden, Sulfaten, Sulfiden u. s. w. lieferte nun das unerwartete Ergebniss, dass unter bestimmten Bedingungen eine nahezu völlige Trennung von Ätzalkali und Salz zu erreichen ist. Es zeigte sich, dass z. B. das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten von Alkali und Chlorid, das in verdünnten Lösungen etwa gleich 2:1 ist, bei zunehmender Concentration außerordentlich wächst und bei Anwendung hochconcentrirter Lösungen etwa gleich 16:1 wird, wenn man nur (etwa durch Umrühren, starke Circulation oder dergl.) dafür Sorge trägt, dass die Concentration der Lauge nicht unter ein gewisses Maass herabgeht. Die Concentration der durch Diffusion in Wasser entstandenen reinen Lauge ist dabei ohne beträchtlichen Einfluss und kann die Höhe derjenigen der Rohlauge nahezu erreichen. Durch Dialyse einer verdünnten Kalilauge, die im Liter enthielt: 45,4 g KOH und 0,7 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 1,54 KCl), wurde erhalten eine Kalilauge, die im Liter enthielt: 12,7 g KOH und 0,09 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 0,71 KCl). Durch Dialyse einer gefärbten, eisenhaltigen Rohkalilauge von 50° B, die im Liter enthielt: 750 g KOH und 12 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 1,6 KCl), wobei deren Concentration auf 45° B. fiel, wurde erhalten eine eisenfreie, wasserhelle Kalilauge von der Zusammensetzung im Liter: 365 g KOH und 0,4 g KCl (Verhältniss 100 KOH : 0,11 KCl). Ähnlich ist das Verhalten bei concentrirten Lösungen von Natriumhydroxyd. Durch Dialyse einer tiefrothen Kieselsäure-Eisen-Thonerde- und kalkhaltigen Roh-Ätznatronlauge der Leblanc-Sodafabrikation von 50° B. im Liter: 784 g NaOH, 4 g Na₂S, 6 g NaCl, 1 g Na₂SO₄ (Verhältniss 100 NaOH, 0,51 Na₂S, 0,77 NaCl, 0,13 Na₂SO₄), wobei deren Concentration auf 45° B. fiel, wurde erhalten eine kieselsäure-eisen-thonerde- und kalkfreie, wasserhelle Natronlauge von 42° B. von der Zusammensetzung im Liter: 518 g NaOH, 0,15 g Na₂S, 0,2 g NaCl, Spuren Na₂SO₄ (Verhältniss 100 NaOH, 0,03 Na₂S, 0,04 NaCl, 0,00 Na₂SO₄). Durch Ein dampfen dieser dialysirten Laugen und nochmaliges Dialysiren wurde der Gehalt an accessorischen Bestandtheilen auf nicht nachweisbare Spuren reducirt. Aber auch bei nur einmaligem Dialysiren

können die Verunreinigungen in der osmosirten Lauge leicht auf ein Minimum herabgesetzt werden, wenn man nur Sorge dafür trägt, dass in dem Dialysirgefäß dem Wasser in allen Stadien der Diffusion immer eine concentrirte Lauge gegenübersteht und sich nicht an der Scheidewand zwischen Lauge und Wasser zeitweise eine verdünnte Lauge bildet, die ihrerseits wieder gegen das Wasser osmosirt. Dieses wird z. B. erreicht durch Umrühren der Ätzalkalilauge oder durch starke Circulation derselben. Da die Dialyse von Ätzalkalien außerordentlich rasch von Statten geht und das Verdampfen des beim Process zugeführten Wassers nur unwesentliche Kosten verursacht, so stellt das Verfahren einen neuen und gangbaren und technisch außerordentlich erfolgreichen Weg dar, um die Ätzalkalien im Grossen auf einfache Weise in fast vollkommener Reinheit zu erhalten, ein Erfolg, der bisher fast nur unter erheblicher Vertheuerung des Products durch Krystallisiren aus Alkohol erreicht wurde.

Patentanspruch: Verfahren zur technischen Trennung der Ätzalkalien von gelösten accessorischen Bestandtheilen, z. B. anorganischen und organischen Salzen, Oxyden und Hydroxyden und Farbstoffen, darin bestehend, dass man die stark concentrirten Laugen, ohne oder mit Anwendung irgend einer Membran, organischer oder anorganischer Natur, in Wasser diffundiren lässt.

Apparat zur Reduction von Bleiglätte zu Bleisuboxyd. (No. 107 625. Vom 29. November 1898. Gustav Bischof in Willesden Junction, London, England.)

A ist ein verticales cylindrisches Gefäß, welches in einem äusseren Gefäß *B* von grösserem Durchmesser eingeschlossen ist, so dass zwischen den beiden Gefäßen ein ringförmiger Raum *C* gebildet wird, in welchem Gas verbrannt wird, so dass die Temperatur des Gefäßes *A* auf 250 bis 300° C. erhalten wird. Der Deckel von *A* ist mit einem Fülltrichter *D* versehen, von welchem eine Rinne *d* eine Strecke nach unten in das Gefäß *A* führt. Nahe dem Boden von *A* befindet sich ein Einlass *E* für reines Wassergas, welches von einem Compressor zugeführt wird. An der Decke von *A* ist ein Auslass *e*, der zu einem passenden Gasbehälter führt. Der Boden von *A* läuft konisch zu, so dass ein Gang *a* gebildet wird, welcher zu einem Auslass von kleinerem Durchmesser führt. Der Gang *a* ist mit einem Mantel umgeben, in welchem Kühlwasser circulirt. Durch die Mitte des Gefäßes *A* geht eine sich drehende Achse *F*, welche Flügel *f* trägt, die derartig geneigt sind, dass sie bei ihrer Drehung das Material nach oben führen. In dem Gang *a* hat die Achse Flügel *f'*, welche als Rührer dienen. An dem Boden des sich verjüngenden Ganges *a* befindet sich eine Auslassöffnung, welche durch ein belastetes Ventil *G* geschlossen gehalten ist. — Wenn das Gefäß *A* erhitzt und die Achse zur Drehung gebracht ist, wird die Bleiglätte, welche grössere oder geringere Mengen von anderen Oxyden als PbO enthalten kann, durch den Trichter *D* und die Rinne *d* eingeführt. Das Material wird durch die sich drehenden Flügel *f* über die Mündung der Rinne *d* gehoben. Hierdurch wird die Mündung der Rinne abge-

schlossen und Gasverlust vermicden, wenn das Gefäss in geeigneter Weise mit Bleioxyd beschickt ist. Wassergas, welches frei von Schwefelverbindungen ist, wird in dem Gefäss bei *E* unter einem genügenden Druck eingeführt, dass das Gas nach oben durch das Material gehen kann. Nachdem das Gas einen Theil seines Wasserstoffgehaltes an Sauerstoff aus den Oxyden abgegeben hat, geht es gemeinsam mit dem Wasserdampf zu einem Gasbehälter, von wo aus das Gas, nachdem es vom Dampf durch Condensation befreit ist, wieder zur Reduction der Glätte oder zu anderen Zwecken benutzt werden kann. Das zu einem Suboxyd,

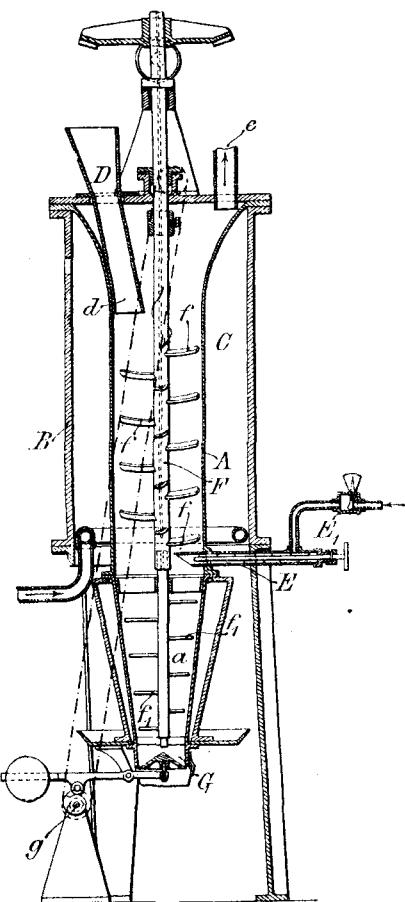


Fig. 8.

wahrscheinlich Pb_2O , reducire Material wird, wenn es den Gang a hinuntergeht, abgekühlt, und bestimmte Anteile desselben werden durch Öffnung des Ventiles G vortheilhaft durch ein sich drehendes Rad g aus dem Apparate gelassen. Die Achse F ist vortheilhaft röhrenförmig, so dass ein passendes Thermometer eingeführt werden kann, um die Temperatur innerhalb des Gefässes A anzuzeigen. Wenn mehrere derartige Gefässse mit Wassergas aus einem einzigen Compressor gespeist werden, so wird das Zuführungsrohr E des einzelnen Apparates vortheilhaft mit einem Zuganzeiger versehen, der aus einem in der Röhre auf einer Achse, welche durch eine Stopfbüchse geht und einen äusseren Zeiger trägt, drehbar aufgehängten Blatt E' besteht. Während das Gas durch die Röhre strömt, wird das Blatt E' abge-

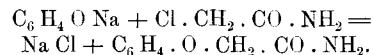
lenkt. Dies wird durch die Ablenkung des aussen befindlichen Zeigers angezeigt. Wenn das Rohr an seiner Eintrittsstelle in A verstopft ist, hängt das Blatt E' vertical, und der Zeiger gibt also das Fehlen des Zuges an.

Patentanspruch: Apparat zur Reduction von Bleiglätte zu Bleisuboxyd, gekennzeichnet durch einen verticalen Cylinder (A), der mit einem Heizmantel umgeben ist und in ein konisches Gefäß (a) mit Wassermantel mündet, während durch Cylinder und konisches Gefäß eine Spindel (F) geht, die im Cylinder mit geneigten hebenden Flügeln (f) und im konischen Gefäß mit Rührflügeln (f') versehen ist, und während der Cylinder oben einen Zuführungstrichter (D d) und ein Ableitungsrohr (e), am Boden eine Zuführung für Wassergas (E) enthält und das konische Gefäß ein gegenbalanciertes Entleerungsventil (G) hat.

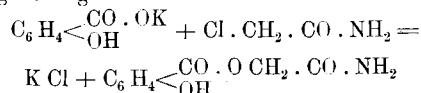
Darstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren. (No. 108 549.)

Vom 18. Mai 1898 ab. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

In den Patenten 102 315¹⁾ und 108 342²⁾ ist gezeigt worden, dass Salze von Phenolen bez. Alpholen bei Einwirkung von Chloracetamid unter Austritt von Chlormetallen Acetamidäther der Phenole liefern, z. B.:



Es wurde nun gefunden, dass auch Salze von aromatischen Carbonsäuren in gleicher Weise mit Chloracetamid reagiren, wobei Acetamidester der betreffenden Säuren gebildet werden. So entsteht z. B. der Salicylsäureacetamidester aus Kaliumsalicylat und Chloracetamid im Sinne folgender Reaktionsgleichung:



Es ist bereits bekannt, dass sich Salze aromatischer Carbonsäuren mit Chloressigester zu Glycolsäureestern der Carbonsäuren umsetzen (Liebig's Annalen 208, 273). Während aber diese Reaction sehr hohe Temperatur erforderte (30 stündiges Erhitzen auf 180°), geht die eben beschriebene Einwirkung des Chloracetanids bereits unter 100° leicht vor sich. Es ist dies um so bemerkenswerther, als es Auwers und Haymann (Berichte 27, 2802) nicht gelang, unter solchen Bedingungen irgend eine Einwirkung zwischen Chloressigester und Salzen der Salicylsäure bez. p-Oxybenzoësäure zu beobachten.

Der aus Kaliumsalicylat und Chloracetamid erhaltene Körper soll in der Medicin Verwendung finden.

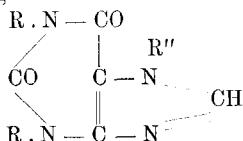
Patent-Ansprüche: 1. Die Darstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren durch Einwirkung von Chloracetamid auf Salze dieser Säuren. 2. Als Ausführungsform des durch 1 geschützten Verfahrens die Darstellung des Salicylsäureacetamidesters durch Einwirkung von Chloracetamid auf salicylsäure Salze.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 404.

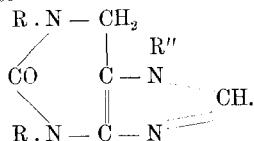
2) Zeitschr. angew. Chemie 1900, 43.

Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylirten Xanthinen durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung. (No. 108 577. Vom 29. December 1898 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Durch elektrolytische Reduction von alkylirten Xanthinen der allgemeinen Formel



gelangt man zu Derivaten eines bis jetzt unbekannten Dihydrooxypurins. Diese Dihydrooxypurine sind entstanden durch Reduction eines Carbonyls im Alloxaanringe des Xanthinmoleküls zur Gruppe (CH_2) und entsprechen höchst wahrscheinlich der allgemeinen Formel



Die Dihydrooxypurine unterscheiden sich von den entsprechenden Xanthinderivaten durch ihre grössere Löslichkeit und die stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften; infolge dessen geben sie gut krystallisirende Salze, welche im Gegensatz zu den Salzen der Xanthinbasen durch Wasser nicht zerlegt werden. Die Reduction der Xanthinbasen wird zweckmässig in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleielektroden und eines Thondiaphragmas vorgenommen, und man operirt am besten mit einer Stromdichte von 15 Ampère pro 1 qdm bei einer ungefähren Klemmspannung von 4 Volt.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren der Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylirten Xanthinen durch elektrolytische Reduction in saurer Lösung. 2. Die Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens auf die Darstellung von Desoxycaffein aus Caffein. 3. Die Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens auf die Darstellung von Desoxytheobromin aus Theobromin.

Darstellung von Leukoderivaten der Gallo-cyanine. (No. 108 550. Vom 12. October 1898 ab. L. Durand, Huguenin & Cie. in Hüningen i. E.)

Im Verlaufe der Untersuchungen über die Sulfiderivate der Oxazine (D. R. P. 104 625¹) wurde gefunden, dass die Leukogallocyanine gewisse Vortheile gegenüber den ursprünglichen Gallo-cyaninen aufweisen. So liefern — beim Färben und Aufdrucken — diese durch einfache Reduction der Gallo-cyanine erhaltenen Leukoderivate blauere und reinere Nüancen als das jeweilen als Ausgangsproduct benutzte Gallo-cyanin; außerdem gelangt man durch Anwendung dieser Leukogallocyanine — hauptsächlich beim Drucken — zu viel kräftigeren Nüancen. Diese Leukogallocyanine sind als Chlorhydrate bedeutend leichter in Wasser löslich als

die Chlorhydrate der Gallo-cyanine, von welchen sie abgeleitet sind. Man erhält in leichter Weise die Leukogallocyanine nach den üblichen chemischen Reductionsmethoden, wie z. B. mit Zink, Zinn, Zinnchlorür, Aluminium, den Hydrosulfiten, Natriumstannit, Glukose und Natronlauge, den Sulfiden der Alkalimetalle u. s. w., und zwar liefern die verschiedenen Reductionsmittel dasselbe Leukoderivat. Die verschiedenen Leukogallocyanine lassen sich beinahe mit der gleichen Leichtigkeit zu Farbstoffen oxydiren; sie oxydiren sich aber um so rascher, je weniger freie Mineralsäure sich in denselben findet. Sie oxydiren sich auch rascher in verdünnten als in concentrirten Lösungen, wahrscheinlich weil in verdünnten Lösungen eine Dissociation ihres Chlorhydrats eintritt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der Leukogallocyanine, d. h. der hydrirten Gallo-cyanine, darin bestehend, dass die Gallo-cyanine in Lösung oder in Suspension mit Reductionsmitteln, die mit denselben keine der in dem D. R. P. 104 625 beschriebenen schwefelhaltigen Leukoverbindungen bilden können, behandelt werden. 2. Eine Ausführungsform des durch Patent-Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Gallo-cyanine in saurer Lösung bez. Suspension mit Zink, Zinn, Zinnchlorür oder Aluminium behandelt werden. 3. Eine Ausführungsform des durch Patent-Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Gallo-cyanine in wässriger Lösung bez. Suspension mit Hydrosulfiten behandelt werden. 4. Eine Ausführungsform des durch Patent-Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass die Gallo-cyanine in alkalischer Lösung bez. Suspension mit Natriumstannit, Glukose, oder Alkalisulfiden behandelt werden.

Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe. (No. 108 273. Zusatz zum Patent 104 667 vom 7. Juli 1898. Dr. Fritz Ullmann in Genf.)

Bei der weiteren Ausbildung des durch Patent 104 667¹) geschützten Verfahrens hat sich gezeigt, dass man an Stelle von Formaldehyd andere Aldehyde, wie z. Benzaldehyd und seine Substitutionsproducte verwenden kann. Die Reaction verläuft hier ganz analog. Die betreffenden Condensationsproducte aus Aldehyd und Amin geben beim Behandeln mit β -Naphtol zuerst die Leukoverbindung, die durch geeignete Oxydationsmittel in Acridinderivate übergeführt werden kann. Die erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich durch etwas geringere Löslichkeit und etwas röthere Nüance von dem im Haupt-Patent beschriebenen Amidotolunaphtacridin.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Verfahren des Patents 104 667 an Stelle des Formaldehydes andere Aldehyde, z. B. Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducte, verwendet werden. 2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch Einwirkung von β -Naphtol auf Tetraamido-ditolyphenylmethan bez. die isomeren Pentaamido-ditolyphenylmethane.

¹) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 818,

1) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 817.

Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenprodukts. (No. 108 551. Vom 25. April 1899 ab. Badische Anilin- und Sodaefabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es ist bekannt, dass bei der Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphthalin ein Zwischenprodukt (s. Berichte 41 S. 439) entsteht, welches sich in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe auflöst und beim Aufkochen dieser Lösungen in Naphtazarin übergeht. In Folge seiner grossen Löslichkeit ist das Zwischenprodukt schwer abzuscheiden, so dass die Versuche zur technischen Verwerthung desselben ohne wesentlichen Erfolg geblieben sind. In dem D. R. P. 101 371¹⁾ ist gezeigt worden, wie man dieses Zwischenprodukt durch Reduction in eine Leukoverbindung überführen kann, welche unerwarteter Weise sehr schwer löslich und daher mit grosser Leichtigkeit isolierbar ist. Es hat sich nun ergeben, dass die genannte Leukoverbindung in verhältnismässig einfacher Weise durch Oxydation derart wieder in das Zwischenprodukt übergeführt werden kann, dass letzteres dadurch ein leicht in reinem Zustande darstellbares Product wird.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung aus $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphthalin entstehenden Zwischenproducts, darin bestehend, dass man auf die in dem D. R. P. 101 371 beschriebene Leukoverbindung zuerst in alkalischer Lösung ein Oxydationsmittel, z. B. Luft, einwirken lässt und das so erhaltene Salz mit einer organischen Säure, z. B. Eisessig, behandelt. 2. Überführung des nach Anspruch 1 hergestellten Products in seine Bisulfitverbindung.

Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenprodukts. (No. 108 552. Vom 27. April 1899 ab. Badische Anilin- und Sodaefabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In dem Patent 108 551 (siehe vorstehend) ist gezeigt, wie das bei der Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphthalin entstehende Zwischenprodukt leicht in reiner Form erhalten werden kann. Es hat sich nun ergeben, dass auch das aus dem Zwischenprodukt der Naphtazarindarstellung gemäss dem Verfahren des D. R. P. 101 372²⁾ erhaltene leicht abscheidbare Oxydationsprodukt zur Darstellung des Zwischenproducts Verwendung finden kann, indem es nach dem Verfahren des Patent-Anspruchs in einfacher und glatter Weise in letzteres überzuführen ist.

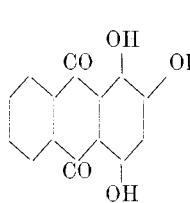
Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung des bei der Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphthalin austretenden Zwischenproducts, darin bestehend, dass man das in dem D. R. P. 101 372 beschriebene Oxydationsprodukt mit einer organischen Säure, z. B. Eisessig, behandelt.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1899, 41.

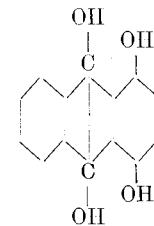
²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1899, 41.

Darstellung von Leukoamidoxyanthraquinonen. (No. 108 578. Zusatz zum Patente 89 027 vom 13. October 1895¹⁾). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In der Patentschrift 89 027 wurde gezeigt, dass durch Reduction von Oxyanthraquinonen, welche die Hydroxylgruppen in 1.2.4-Stellung (Purpurinstellung) haben, Leukoverbindungen entstehen, welche sich von ihren Ausgangsprodukten dadurch unterscheiden, dass außer der Reduction der Ketogruppen noch eine Eliminirung einer in β -Stellung sich befindenden Hydroxylgruppe stattfindet. Man erhält so z. B. aus Purpurin Leukochinizarin:

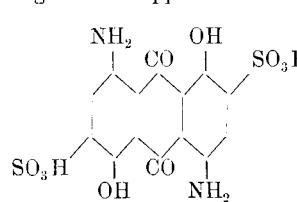


Purpurin

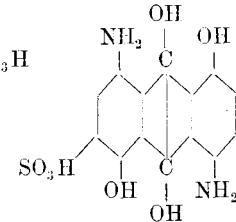


Leukochinizarin

Wenn man nun die Diamidoanthrarufindisulfosäure in derselben Weise, wie es für Hexaoxyanthraquinon bez. Purpurin in der Patentschrift 89 027 beschrieben ist, mit Reduktionsmitteln behandelt, spielt sich eine ganz analoge Reaction ab, indem hier ebenfalls neben der Reduction der Ketogruppen eine Abspaltung der in β -Stellung sich befindenden negativen Gruppe eintritt:



Disulfosäure



Leukomonosulfosäure

Die neuen Leukoverbindungen sind dadurch von hohem technischen Werth, dass sie sich ebenso, wie die Produkte des Hauptpatentes, mit Aminen zu wertvollen Farbstoffen condensiren lassen. Durch Oxydation gehen sie leicht und quantitativ in die Diamidoanthrarufinmonosulfosäure über. Somit gestattet das neue Verfahren, auf äusserst glatte Weise zu der technisch höchst wertvollen Diamidoanthrarufinmonosulfosäure zu gelangen. Selbstverständlich kann man zur Darstellung dieser Leukoverbindungen anstatt von der Diamidoanthrarufindisulfosäure auch von der dem letzteren Product entsprechenden Dinitroanthrarufindisulfosäure ausgehen, diese zunächst zur Diamidodisulfosäure reduzieren und dann in derselben Operation durch einen Über- schuss des Reduktionsmittels die Reduction zur Leukoverbindung der Monosulfosäure bewirken. Ganz analog verläuft die Reduction, wenn man von der Diamidochrysazindisulfosäure bez. der entsprechenden Dinitrochrysazindisulfosäure (Patentschrift 100 136) ausgeht. Es entstehen auch hier Leukoverbindungen, die sich glatt zu der Diamidochrysazinmonosulfosäure oxydiren lassen.

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 95 271.

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man gemäss dem Verfahren des Patentes 89 027 Diamidoanthraruffindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure bez. die Dinitroverbindungen, aus denen die erstenen entstehen, mit Reductionsmitteln behandelt.

Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren. (No. 108 706. Zusatz zum Patente 93 700 vom 21. Juli 1895. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

In dem durch Patent 93 700 geschützten Verfahren sind zum ersten Male Diazobenzylsulfosäuren zur Gewinnung von Farbstoffen verwendet worden. Es handelt sich dort um die Darstellung primärer Disazofarbstoffe, die den Rest der Amidobenzylsulfosäure entweder einmal oder zweimal enthalten und dadurch technisch besonders werthvolle Eigenschaften besitzen. Bei weiterem Verfolge der Untersuchungen über die Verwerthbarkeit dieser neuen Diazoverbindungen wurde ferner gefunden, dass bereits die aus diesen mit den peri-Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalinsulfosäuren dargestellten Monoazofarbstoffe gleichfalls besondere technische Bedeutung besitzen. Die zur Verwendung gelangenden Amidobenzylsulfosäuren erhält man am vortheilhaftesten dadurch, dass man entweder die isolirten Nitrobenzylchloride oder das rohe Nitrirungsgemisch des Benzylchlorids nach dem Beispiel II des Patentes 48 722 in die Nitrobenzylsulfosäuren umsetzt und diese reducirt.

Patentsprüche: 1. Eine Abänderung des Verfahrens des Patentes 93 700 behufs Darstellung von

Manoazofarbstoffen durch Combination der in jenem Verfahren verwendeten Diazobenzylsulfosäuren mit den peri-Amidonaphtol- bez. Dioxynaphtalinsulfosäuren in alkalischer Lösung. 2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2 \beta_3$ -disulfosäure nach Patent 99 164, Amidonaphtoldisulfosäure H nach Patent 62 368, Dioxynaphtalinmono-sulfosäure S, $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha_2 \beta_3$ -disulfosäure und Chromotropsäure.

Darstellung blauer Azofarbstoffe. (No. 108 546. Vom 24. November 1898 ab.

Fabwerk Mühlheim a. Main vorm. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M.)

Die aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Diazonaphtolsulfosäuren und α_1 -Naphthylamin- α_4 -sulfosäure (S) hergestellten Farbstoffe sind bis jetzt noch nicht bekannt geworden. Sie färben Wolle aus saurem Bade in violetten Tönen an, welche aber wegen einer zu rothen Nuancen ohne Werth für die Technik sind. Es wurde nun gefunden, dass durch eine bestimmte Behandlung dieser Farbstoffe mit aromatischen Aminen die Nuancen ganz beträchtlich nach Blau verschoben werden können. Die so erhaltenen Farbstoffe sind wegen ihres reinen Farbtönes und wegen ihrer bedeutenden Echtheit von grosser Wichtigkeit für die Praxis.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe, darin bestehend, dass die aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Diazonaphtoldisulfosäuren und $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphthylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder p-Toluidin gelinde erwärmt werden. 2. Die besonderen Ausführungsformen des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Verwendung von $\alpha_1 \alpha_4$ -Diazonaphtol- $\beta_2 \alpha_3$, $\beta_2 \beta_3$, $\alpha_2 \beta_3$, $\alpha_2 \beta^4$ -disulfosäure.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Die steuerfreie Verwendung von Branntwein zu gewerblichen Zwecken.

L. Bekanntlich sind bei der am 1. Octbr. 1887 erfolgten Einführung der Branntweinsteuer im ganzen Reichsgebiete für den Vollzug der Branntweinsteuergesetze (Gesetze v. 8. Juli 1868 und v. 24. Juni 1887) vom Bundesrath nur vorläufige Bestimmungen erlassen worden, die mit den genannten Gesetzen inzwischen mehrfache Abänderungen erfahren haben. Nachdem nunmehr die Branntweinsteuer-Gesetzgebung als vorläufig abgeschlossen betrachtet werden kann, und auch für die Durchführung der Gesetze ausreichende Erfahrungen vorliegen, sollen vom Bundesrath endgültige Ausführungsbestimmungen geben werden. Mit der Ausarbeitung dieser Bestimmungen, die voraussichtlich 1. October l. J. in Kraft treten werden, ist seit längerer Zeit eine Commission in Berlin beschäftigt.

Von diesen Bestimmungen sind für die Industrie und insbesondere für die chemische

Industrie diejenigen von besonderer Wichtigkeit, welche die steuerfreie Verwendung von Branntwein zu gewerblichen Zwecken behandeln. Diese Bestimmungen sollen in einer Branntweinsteuer-Befreiungsordnung zusammengefasst werden. Der vorliegende Entwurf dieser Ordnung behandelt im ersten Abschnitt die steuerfreie Verwendung von Branntwein nach vorausgegangener Denaturierung und im zweiten Abschnitt die steuerfreie Verwendung von undenaturirtem Branntwein.

Die letztgenannte Art der Verwendung soll — abweichend von dem bisher zugelassenen Verfahren — künftig nur noch zu Heil- und wissenschaftlichen Zwecken im Apothekenbetrieb und in der Heilmittel-fabrikation sowie in Krankenhäusern und wissenschaftlichen Anstalten, sofern sie nicht überwiegend als gewerbliche Unternehmen anzusehen sind, gestattet sein. Die Heilmittel, bei deren Herstellung undenaturirter Branntwein steuerfrei verwendet werden darf,