

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie ihrer Aether und Ester. (No. 113 723.

Vom 15. Januar 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Entgegen den Angaben der Patentschrift 57 621 haben die Einwirkungsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd, insbesondere der Chlormethylalkohol, technische Verwerthung bis jetzt nicht gefunden, da ihre Wirkung auf aromatische Verbindungen, insbesondere Phenole, in den meisten Fällen eine zu heftige ist und zu hochmolecularen, oft harzartigen Körpern führt. Es hat sich nun ergeben, dass unter bestimmten Bedingungen, nämlich, wenn man die oben erwähnten Reactionsproducte zwischen Formaldehyd und Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart von wasserentziehenden starken Säuren, insbesondere von concentrirten Halogenwasserstoffsäuren, auf die in jener Patentschrift nicht erwähnten aromatischen Oxycarbonsäuren, deren Ester oder Äther, einwirken lässt, man zu bisher noch nicht bekannten halogenartigen Verbindungen gelangen kann, welche durch die Gruppe $-\text{CH}_2\text{X}$ substituiert sind, wobei X ein Halogen bezeichnet. Diese Körperklasse besitzt die charakteristische Eigenschaft, dass das Halogen überaus leicht beweglich ist, so dass es schon durch Wasser in der Kälte in Form von Halogenwasserstoff abgespalten wird, wobei aromatische Alkohole gebildet werden. Durch Behandlung der Halogenverbindungen mit Alkoholen der Fettreihe werden die entsprechenden Äther dieser aromatischen Alkohole gebildet, während durch Einwirkung von Phenolen bez. Aminen werthvolle Condensationsproducte erhalten werden. Lässt man Metallsalze auf die neuen Körper einwirken, so wird ein Austausch des Halogens gegen den betreffenden Säurerest erzielt.

Patentanspruch: Verfahren zur Einführung der Gruppe $-\text{CH}_2\text{X}$ (wobei X ein Halogen bedeutet) in aromatische Oxycarbonsäuren, deren Ester und Äther, darin bestehend, dass man genannte Verbindungen der Einwirkung der Reactionsproducte von Formaldehyd bez. Formaldehyd abspaltenden Verbindungen mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart von starken Säuren unterwirft, oder dass man concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd in Gegenwart der Oxycarbonsäuren etc. einwirken lässt.

Darstellung von Anthranilsäuremethylester.

(No. 113 942. Zusatz zum Patente 110 386 vom 22. Mai 1898. Dr. Ernst Erdmann und Dr. Hugo Erdmann in Halle a. S.)

Die Patentschrift 110 386¹⁾ betrifft ein Verfahren zur Darstellung des Anthranilsäuremethylesters unter Benutzung der Anthranilsäure bez. ihrer Salze als Ausgangsproducte. Es hat sich nun ergeben, dass die Darstellung des Anthranilsäure-

methylesters auch gelingt, wenn man von der Acetantranilsäure ausgeht. Die Benutzung dieses Ausgangsproductes gewährt insofern einen Vortheil vor dem Verfahren des Hauptpatentes, als die Acetantranilsäure ein Zwischenproduct bei der Darstellung der Anthranilsäure aus o-Acettoluidin ist, also die Isolirung der Anthranilsäure aus diesem Zwischenproduct erspart wird.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes 110 386, darin bestehend, dass man den Anthranilsäuremethylester aus Acetantranilsäure darstellt, und zwar entweder durch Behandlung der Acetantranilsäure mit Methylalkohol und Mineralsäuren, oder durch Behandlung von acetantranilsaurem Silber mit Halogenalkyl und Verseifen des erhaltenen Acetantranilsäuremethylesters durch Erhitzen mit Mineralsäuren, worauf in beiden Fällen aus den entstandenen Salzen des Anthranilsäuremethylesters der freie Ester durch Zerlegen mit Alkalien abgeschieden wird.

Darstellung von Carboxyalkylantranilsäuren. (No. 113 762. Vom 2. Juli 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass man durch Behandlung der durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumalkylat in verdünnter alkoholischer Lösung auf am Stickstoff substituierte Halogenverbindungen des Phthalimids entstehenden Carboxyantranilsäuredialkylester mit alkoholischem Alkali in fast quantitativer Ausbeute zu den sauren Carboxyantranilsäurealkylestern gelangt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Carboxyalkylantranilsäuren, darin bestehend, dass die Carboxyantranilsäuredialkylester der Einwirkung alkoholischen Alkalis unterworfen werden.

Darstellung von Derivaten des 1·8- und 1·5-Dinitroanthrachinons. (No. 113 676.

Vom 10. Mai 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst am Main.)

Aus den Dinitroanthrachinonen 1·8 und 1·5 oder deren Gemengen erhält man durch Einwirkung von Monohydrat bei Gegenwart von Nitrosylsulfat ein Product, das werthvoll für die Darstellung von Farbstoffen ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten, darin bestehend, dass man 1·8- und 1·5-Dinitroanthrachinon oder deren Gemenge mit Monohydrat bei Gegenwart von Nitrosylsulfat bis gegen 180° erhitzt.

Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel.

Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. (No. 113 893. Vom 22. September 1899 ab. Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris.)

Die bisher angewendeten Verfahren zur Darstellung substantiver Schwefelfarbstoffe bestehen darin, dass

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 374.

ein aromatischer Polyamido-, Oxyamido-, Amido-sulfo-, Oxyamidodisulfo- u. s. w. Körper mit Schwefel oder mit Schwefel und Schwefelnatrium erhitzt wird. Die Erfinderin hat nun ermittelt, dass auch andere Schwefelverbindungen im Stande sind, aromatische Polyamido- oder Oxyamido-Complexe in Schwefelfarbstoffe umzuwandeln, die den bisher dargestellten substantiven Farbstoffen analog sind. Das Verfahren besteht darin, zunächst den Chlorschwefel des Handels und einfache aromatische Substanzen, wie Anilin oder Phenol, zusammen zu bringen und dann die so erhaltene Verbindung mit zusammengesetzteren aromatischen Polyamido- oder Oxyamidokörpern reagieren zu lassen. Im Allgemeinen färben die so erhaltenen Farbstoffe ungebeizte Baumwolle im kochenden, mit etwas Salz versetzten Bade. Die erhaltenen Nüancen bekommen eine bedeutend grössere Intensität, wenn sie der Luft ausgesetzt oder durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel: Bichromat und Säure u. s. w. oxydirt werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen, die ungebeizte Baumwolle direct färben, darin bestehend, dass man die durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin, dessen Salze, Phenol oder Kresol des Handels erhaltenen Körper auf aromatische Polyamido- oder Oxyamidoderivate reagieren lässt und dann die so erhaltenen Stoffe der Einwirkung von Schwefelnatrium unterwirft. 2. Ausführungsformen des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung von p-Phenylendiamin, p-Amidophenol und o-p-Diamido-p¹-oxydiphenylamin.

Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe. (No. 113 514. Vom 4. Dezember 1897 ab. The Clayton Aniline Co., Limd. in Clayton bei Manchester.)

Die Dinitrostilbendisulfosäure

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{NO}_2$
kann in Gegenwart von Natronlauge mit primären Mono- und Diaminen condensirt werden. Auf diese Weise werden neue Farbstoffe erhalten, welche ungebeizte Baumwolle gelb bis orange anfärben. Als für diese Condensation besonders geeignet hat sich die Dehydrothiotoluidinsulfosäure und das Primulin herausgestellt. Dinitrostilbendisulfosäure, die bisher noch nicht beschrieben worden ist, wird erhalten, indem man 200 g p-nitrotoluolsulfosaures Natron in 2 l 80° C. heissen Wassers löst, und, nachdem unter starkem Umrühren 100 ccm Natronlauge (30 Proc. Na OH) hinzugefügt sind, sofort 234 ccm unterchlorigsaures Natron (enthaltend 14 Proc. actives Chlor) bis zum schwachen Vorwalten des Chlors hinzufügt. Sodann wird mit Salzsäure bis zur schwachen Alkalinität neutralisirt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis orangener direct färbender Baumwollfarbstoffe der Stilbengruppe, dadurch gekennzeichnet, dass man Dinitrostilbendisulfosäure mit primären Aminen oder Diaminen in Gegenwart von kaustischen Alkalien condensirt.

Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe. (No. 113 513. Vom 4. December 1897 ab. The Clayton Aniline Co., Limd. in Clayton bei Manchester.)

Die gelben, nach dem in der Patentschrift 113 514 (siehe vorstehend) beschriebenen Verfahren aus Dinitrostilbendisulfosäure oder aus Dinitrodibenzyl-disulfosäure erhaltenen Condensationsproducte werden durch alkalische Reduction in neue Farbstoffe übergeführt, welche ungebeizte Baumwolle orange-gelb bis orangeroth färben. Sie scheinen Azoderivate des Stilbens zu sein.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung orange-gelber bis orangeroth direct färbender Baumwollfarbstoffe der Stilbengruppe, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Patent 113 514 oder nach den Patenten 100 613 und 101 760 erhaltenen gelben Condensationsproducte mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt werden.

Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtacetol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure. (No. 113 892. Vom 27. Juli 1899 ab. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zu Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe von blauer bis bordeauxrother Nüance aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtacetol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure und den Diazoverbindungen des Dehydrothioxyldins und m-Dichlorbenzidins (m-Dichlor-p-diamidodiphenyls), darin bestehend: a) dass entweder die $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtacetol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure combinirt wird mit den Diazoverbindungen des Dehydrothioxyldins, des m-Dichlorbenzidins, den Zwischenproducten des letzteren mit 1 Mol. β -Naphthylamin-disulfosäure R oder α_1 -Naphtol- $\beta_2 \alpha_4$ -disulfosäure, oder dass die beiden letztgenannten Componenten combinirt werden mit dem Zwischenproducte aus 1 Mol. Naphtacetoldisulfosäure und 1 Mol. Tetrazodichlordiphenyl; b) dass die aus diazotirtem Dehydrothioxyldin oder m-Dichlorbenzidin und $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure in alkalischer Lösung entstehenden einfachen und gemischten Azofarbstoffe der Acetylierung unterworfen werden.

Herstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden. (No. 113 706. Vom 9. Juni 1899 ab. Schröder & Stadelmann in Oberlahnstein a. Rh.)

Das auf nachstehende Weise bereitete Eisenoxyd ist viel zarter, duftiger, um ca. 10 bis 15 Proc. voluminöser und um ebenso viel ausgiebiger, als die jetzt im Handel befindlichen Sorten.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden, dadurch gekennzeichnet, dass man die entsprechenden krystallisirten schwefelsauren Salze unter hohem Druck zu Ziegeln presst, diese in trockener Luft erhärten lässt und, nachdem sie klingend hart geworden sind, in einem Röstofen je nach der zu erzielenden Nüance bei einer Temperatur zwischen 600 bis 1300° glüht und sie nach dem Glühprocess auf nassem Wege in gewohnter Weise weiter verarbeitet.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittels Alkalisulfid und Schwefel. (No. 113 711. Vom 10. Dezember 1898 ab. Josef Diether in Niederlahnstein und Maximilian Merz in Call in der Eifel.)

In der Patentschrift 113 145¹⁾ ist ein Verfahren zur Behandlung rebellischer Golderze beschrieben worden, bei welchem die Erze zunächst mit Natriumsulfat und Kohle erhitzt werden, worauf man die geglühte Masse in Wasser abschreckt und die entstehende Lösung mit Schwefel behandelt, so dass sich das colloidal gelöste Gold zusammen mit dem Schwefeleisen abscheidet. Die Erfinder haben nun die Beobachtung gemacht, dass die Massenslange, wenn sie längere Zeit (24–36 Stunden) sich selbst überlassen wird, freiwillig zu gelatiniren beginnt unter Abscheidung der colloidal gelösten Stoffe (Gold, Schwefeleisen) in fester Form. Aus der freiwillig entstandenen Gallerte lässt sich mittels einer Filterpresse eine klare, gelbe Flüssigkeit, nämlich die Lösung der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Tellurs auspressen, während in der Filterpresse das beim Gelatiniren ausgeschiedene Gold gemengt mit dem Schwefeleisen zurückbleibt. Auf diese Weise kann man höchst einfach ohne Anwendung eines Fällungsmittels und auch ohne Anwendung von Schwefel, wie nach Patent 113 145, die Trennung des Goldes von den schädlichen Elementen durchführen. Sehr bemerkenswerth ist noch,

dass man das Eintreten des Gelatinirens wesentlich dadurch beschleunigen kann, dass man eine geringe Schwefelmenge in die Massenslange einrührt.

Patentanspruch: Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittels Alkalisulfid und Schwefel und Abschrecken der glühenden Masse in kaltem Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass aus der erhaltenen Lösung der Sulfosalze und Sulfide das Gold durch Abstehe lassen, gegebenenfalls unter Zusatz von Schwefel nach Patent 113 145 zur Abscheidung gebracht wird.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Verfahren zur Krystallisation in Bewegung.

(No. 112 036. Vom 1. August 1899 ab. Fr. Hruska in Loupy [Böhmen].)

Patentanspruch: Verfahren zur Krystallisation in Bewegung, dadurch gekennzeichnet, dass die in offenen oder geschlossenen Krystallisationsgefässen befindlichen Syrupe oder anderen Flüssigkeiten mittels eines geeigneten, in der Flüssigkeit befindlichen Druckluft-Flüssigkeitsheberohres gehoben, nach entfernten Stellen des Krystallisationsgefässes geführt und dort in die Krystallisationsflüssigkeit frei ausfliessen gelassen werden, so dass das Ausgeflossene, nach unten zum Druckluftflüssigkeitsheberohr zurückströmend, die Flüssigkeit mischt und diese in bestimmten Strömungen sich vollziehende Mischung die bezweckte schnelle Krystallisation bewirkt.

Wirtschaftlich-gewerblicher Theil.

Zuckerverbrauch in Europa und den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

v. Wm.

(Nach Licht's Tabellen berechnet pro Kopf der Bevölkerung in kg.)

Staaten	Einwohner		1898/99	1897/98	1896/97	1895/96	1894/95	1893/94	1892/93	1891/92	1890/91	1889/90	1888/89
	1899	1898											
Deutschland . . .	55 000 000	54 168 000	13,94	13,71	11,91	14,08	12,15	12,15	12,12	10,69	10,85	10,40	8,30
Oesterreich-Ungarn .	45 780 000	45 391 000	8,29	8,09	8,26	8,91	8,99	8,99	7,52	7,28	6,80	7,32	5,90
Frankreich . . .	38 560 000	38 530 000	14,98	14,07	14,90	12,86	13,89	13,89	12,61	13,82	13,03	12,93	11,49
Russland . . .	106 500 000	106 250 000	5,86	5,72	5,36	4,59	4,98	4,98	5,02	4,69	4,54	4,47	4,61
Holland . . .	4 970 000	4 928 000	13,13	15,61	11,58	11,64	14,20	14,20	11,59	11,92	12,57	11,35	8,13
Belgien . . .	6 560 000	6 495 000	10,51	10,47	10,47	10,28	10,21	10,21	9,86	9,66	9,81	9,67	9,62
Dänemark . . .	2 360 000	2 340 000	21,67	22,15	21,59	21,21	20,60	20,60	19,49	19,79	18,61	17,69	17,38
Schweden u. Norweg.	7 080 000	7 031 000	15,76	18,48	15,06	13,64	11,32	11,32	11,26	10,95	10,20	9,93	9,58
Italien . . .	31 320 000	31 300 000	2,79	2,85	2,77	2,72	3,02	3,02	3,21	3,26	3,59	3,64	4,04
Rumänien . . .	5 510 000	5 505 000	3,55	3,27	3,23	3,02	1,83	1,83	1,85	1,77	1,76	2,31	2,20
Spanien . . .	18 200 000	17 913 000	5,56	3,67	4,28	4,03	6,21	6,21	5,66	5,02	4,24	4,16	4,01
Portugal u. Madeira .	5 180 000	5 105 000	5,81	6,46	6,26	5,80	5,86	5,86	5,94	5,64	6,26	5,69	5,48
England . . .	40 400 000	39 972 000	40,09	41,42	39,05	39,71	39,05	39,05	38,46	36,62	35,71	35,29	33,22
Bulgarien . . .	3 314 000	3 312 000	2,98	2,51	3,01	2,28	4,86	4,86	3,24	2,34	1,88	1,90	1,80
Griechenland . . .	2 460 000	2 433 000	2,93	2,83	2,70	2,67	2,84	2,84	3,31	3,91	4,59	4,69	4,80
Serbien . . .	2 370 000	2 345 000	2,32	2,14	2,16	1,95	1,82	1,82	1,93	1,73	3,98	3,95	2,15
Türkei . . .	24 160 000	24 082 000	3,48	3,21	3,27	3,55	3,47	3,47	3,27	4,22	3,68	2,91	2,70
Schweiz . . .	3 000 000	2 990 000	25,77	23,64	21,49	20,04	20,26	20,26	19,19	14,20	14,93	14,72	13,60
Europa . . .	402 652 000	400 090 000	11,64	11,53	10,55	11,03	11,18	11,18	10,55	10,27	10,05	9,94	9,02
Nordamerika . . .	73 310 000	72 807 000	30,13	26,90	29,50	27,88	28,10	28,10	29,24	29,62	27,16	24,15	24,00
Insgesamt . . .	475 962 000	472 897 000	14,50	13,89	13,81	13,41	13,76	13,76	13,34	13,12	12,53	12,01	11,12

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1900, 798.