

Patentbericht.

Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Gewinnung der Nebenprodukte aus Koksofengasen. (No. 138 250. Vom 26. November 1899 ab. Wilhelm Heinemann in Bochum.)

Der Erfinder hat festgestellt, daß Koksofengase, nachdem sie die Kolonnenapparate oder Scrubber verlassen haben, also bereits vollständig abgekühlt sind, noch neue Mengen von Teer und Ammoniak ergeben, wenn man einen Dampfstrahl in sie einführt. Vorliegende Erfindung bezweckt also die vollständige Abscheidung des Teers und Ammoniaks dadurch zu erreichen, daß der Dampf zur Einwirkung auf die bereits stark abgekühlten Gase gebracht wird. Zu dem Zweck wird der Dampf in die Hauptrohrleitung für das von den Koksofen kommende Rohgas in einer oder mehreren geeigneten Stellen eingeführt, und zwar zweckmäßig injektorartig, damit er gleichzeitig saugend wirkt und die bislang für das Absaugen der Gase benötigten Gassauger mit Maschinenantrieb und Transmission entbehrlich macht. Das Verfahren besitzt folgende Vorteile: 1. Die Abscheidung von Teer und Ammoniak ist vollständiger als bislang. 2. Es wird ein erheblich reicheres Ammoniakwasser als bisher erhalten. 3. Die umfangreichen Kolonnenapparate und Scrubber können fortfallen. 4. Es sind keine besonderen Absaugemaschinen für das Rohgas mehr erforderlich.

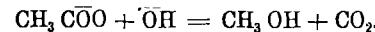
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung der Nebenprodukte aus Koksofengasen, dadurch gekennzeichnet, daß in das von den Öfen kommende, bereits abgekühlte Rohgas Wasserdampf, zweckmäßig in Form eines injektorartig wirkenden Strahles, eingeführt wird, zu dem Zweck, durch den sich kondensierenden Wasserdampf die im Rohgas enthaltenen Teerteilchen auszuscheiden und das Ammoniakgas zu absorbieren. 2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf in die für sämtliche Öfen einer oder mehrerer Batterien gemeinsame Hauptrohrleitung eingeführt wird.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Elektrolytische Darstellung von Alkoholen bez. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. (No. 138 442. Vom 12. Mai 1901 ab. Dr. Martin Moest in Höchst a. M.)

Bei Versuchen über die Elektrolyse von Gemengen organischer und anorganischer Salze gelangt man zu einer ganz neuen überraschenden Reaktion auf dem Gebiete der Elektrolyse, welche große technische Bedeutung hat. Elektrolysiert man nämlich ein derartiges Gemenge in wässriger Lösung, so erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, die diesbezüglichen anorganischen Ester, sondern als Hauptprodukt die Alkohole $C_n H_{2n+1} OH$, wenn die verwendeten Carbonsäuren die Zusammensetzung $C_n H_{2n+1} COOH$ hatten, wobei das Hydroxyl an

Stelle des Carboxyls tritt. Die Reaktion stellt eine direkte Vereinigung des elektrolytischen Restes mit Hydroxylionen dar, welche bei der Abscheidung des anorganischen Anions durch Einwirkung auf Wasser entstehen oder — bei hydrolytisch gespaltenen Salzen — schon im Elektrolyten vorhanden sind. Besonders günstig verläuft die Bildung von Methylalkohol aus essigsauren Salzen, und zwar nach folgendem Schema:



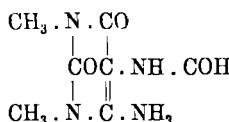
Für die Ausführung der Reaktion ist es gleichgültig, ob man die anorganischen Salze von vornherein zusetzt oder ob sich dieselben — z. B. beim Arbeiten ohne Diaphragmacarbonate — erst während der Elektrolyse bilden.

Der einmal gebildete Alkohol bleibt im Elektrolyten unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln im wesentlichen unverändert. Doch wird derselbe unter anderen Verhältnissen direkt zum entsprechenden Aldehyd bez. Keton oxydiert, sodaß dann der Alkohol nicht das Endprodukt, sondern hauptsächlich ein Zwischenprodukt darstellt. Bei der Ausführung des Verfahrens hat man insbesondere Rücksicht auf die Natur, die Mengenverhältnisse sowie die Konzentration der einzelnen Bestandteile zu nehmen. Ferner sind von maßgebendem Einfluß die Stromdichte, die Temperatur und endlich, ob der Elektrolyt dauernd neutral, alkalisch oder sauer gehalten wird. Die diesbezüglichen Verhältnisse sind in jedem einzelnen Falle besonders auszuprobieren und können im allgemeinen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken. Der Prozeß verläuft gleich günstig mit oder ohne Anwendung getrennter Elektrodenräume. Als organische Elektrolyte haben sich geeignet erwiesen sowohl die Salze der organischen ein- und mehrbasischen aliphatischen Carbonsäuren wie diejenigen aromatischen Carbonsäuren, welche die Carboxylgruppen in aliphatischen Seitenketten enthalten; als anorganische die Salze sowohl von ein- wie mehrbasischen Säuren, sofern dieselben an der Anode keine schädlichen Produkte, z. B. Chlor, NO_2 , und dgl. liefern. Die Ausbeute ist an Alkohol bez. Aldehyd oder Keton namentlich bei den niederen Fettsäuren sehr gut. Bei Säuren mit längerer Kette nimmt sie etwas ab.

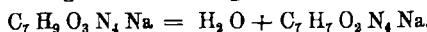
Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bez. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren, darin bestehend, daß man die Salze von aliphatischen und solchen aromatischen Carbonsäuren, welche die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, bei Gegenwart anorganischer Salze, ausgenommen diejenigen Salze, welche wie die Haloide und Nitrite schädliche Produkte an der Anode liefern, der Elektrolyse unterwirft.

Darstellung von Theophyllin bez. dessen Alkalosalzen. (No. 138 444. Vom 1. Januar 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Nach W. Traube kann man Theophyllin erhalten, wenn man das Monoformylderivat des 1.3-Dimethyl-4.5-diamino-2.6-dioxypyrimidins der Formel



auf hohe Temperaturen (260°) erhitzt. Es wurde nun gefunden, daß sich die genannte Formylverbindung auch dadurch in Theophyllin überführen läßt, daß man sie in der Wärme mit Alkalien behandelt. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß das durch die Einwirkung des Alkalis auf die Formylverbindung zunächst gebildete Alkalosalz unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in das entsprechende Alkalosalz des Theophyllins übergeht gemäß folgender Gleichung:



Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Theophyllin bez. dessen Alkalosalzen, darin bestehend, daß man die Formylverbindung des 1. 3-Dimethyl-4. 5-diamino-2. 6-dioxypyrimidins solange der Einwirkung von Alkalien unterwirft, bis Ringschluß eingetreten ist.

Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. (No. 138496. Vom 14. August 1900 ab. Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter-Meer in Ürdingen a.Rh.)

Nach vorliegender Erfindung bilden für Nitro- und verwandte Körper Eisen und Alkali ein hervorragendes Reduktionsmittel. Es entstehen bei Anwendung desselben z. B. auf Nitrobenzol: Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Anilin und gestattet das vorliegende Verfahren, jede einzelne dieser Verbindungen gesondert darzustellen bez. z. B. Azoxybenzol oder Azobenzol zu Hydrazobenzol zu reduzieren u. s. w. Bei der Anwendung von beispielsweise Natron als Alkali verläuft der Reduktionsprozeß so, daß der Nitrokörper je nach der Dauer und Art der Reduktion das gewünschte Reduktionsprodukt gibt, während der vom Reduktionsprodukt getrennte Schlamm beim Verdünnen mit Wasser in Eisenoxyd bez. Eisenoxydhydrat und Natronlauge zerfällt. Die Natronlauge wird erfolgreich nach dem Konzentrieren zu neuen Reduktionen benutzt. Als weiterer technischer Effekt ist hervorzuheben, daß der teure Zinkstaub durch das billige Eisen ersetzt wird, von dem infolge seines niedrigeren Molekulargewichtes sowie seiner Fähigkeit, sich zu Fe_2O_3 zu oxydieren, wesentlich weniger zur Reduktion benötigt wird, als wie von Zinkstaub. Z. B. werden zur Herstellung von Hydrazobenzol aus 1000 kg Nitrobenzol nur 900 bis 1000 kg Eisen verbraucht statt 1600 kg des ungefähr zehnmal so teuren Zinkstaubes.

Patentspruch: Verfahren zur Reduktion von Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen der Benzolreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Verbindungen eventuell bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels mit Eisen und wässriger Alkalilauge erhitzt.

Darstellung aromatischer o-Oxycarbon-säuren. (No. 138563; Zusatz zum Patente 133500¹⁾ vom 25. August 1900. Chemische

Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.)

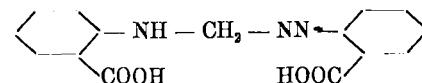
Patentspruch: Die weitere Ausbildung des durch Patent 133500 geschützten Verfahrens zur Herstellung aromatischer o-Oxycarbon-säuren, darin bestehend, daß man an Stelle des beim Verschmelzen von benzolsulfosaurem Alkali mit Ätzalkali resultierenden Gemenges von Phenolalkali und Alkalisulfat das beim Verschmelzen eines Alkalisalzes anderer sulfuriertar aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Ätzalkali entstehende Gemenge der Alkaliverbindung eines Phenols oder Naphtols und Alkalisulfat in bekannter Weise mit Kohlensäure behandelt.

Darstellung von Methylendianthranilsäure.

(No. 138393. Vom 19. November 1901 ab.

Dr. Gustav Heller in Erlangen.)

Es wurde gefunden, daß es unter bestimmten Bedingungen leicht gelingt, eine neue Verbindung in guter Ausbeute zu isolieren, welche sich aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Anthranilsäure in der Weise bildet, daß der Formaldehyd in die beiden Amidogruppen der Anthranilsäure eingreift. Der neuen Verbindung kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu:



Sie löst sich in den meisten Lösungsmitteln schwer, läßt sich aber aus Aceton umkristallisieren und schmilzt dann bei 157° . Die Verbindung soll das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Indigo-präparaten bilden.

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Anthranilsäure, darin bestehend, daß man äquivalente Mengen der beiden Substanzen bei Gegenwart von Lösungsmitteln auf einander einwirken läßt.

Darstellung von Naphtacenchinonderivaten.

(No. 138325; Zusatz zum Patente 134985¹⁾ vom 14. September 1900. Dr. Chr. Deichler in Berlin und Dr. Ch. Weizmann in Genf.)

Steigert man in dem Verfahren des Hauptpatentes 134985 während längerer Zeit die Temperatur auf 200 bis 300° , so findet eine Oxydation durch die Schwefelsäure statt und man erhält Dioxy-naphtacenchinon bez. Dioxy-naphtacenchinonsulfosäure. Das Dioxy-naphtacenchinon wird vorzugsweise erhalten, wenn man eine Schwefelsäure von 90 bis 100 Proz. H_2SO_4 -Gehalt anwendet, während bei Verwendung einer starken Säure, z. B. einer rauchenden Säure von 1 bis 30 Proz. SO_3 -Gehalt, vorzugsweise die Dioxy-naphtacenchinonsulfosäure entsteht.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Dioxy-naphtacenchinon bez. Dioxy-naphtacenchinonsulfosäure, darin bestehend, daß man im Verfahren des Hauptpatentes 134985 die Temperatur auf 200 bis 300° so lange steigert,

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 789.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 1147.

bis spektroskopisch kein Monooxynaphthacencinon bez. keine Monooxynaphthacencinonsulfosäure mehr nachzuweisen ist. 2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Hauptpatents erhältlichen und isolierten Produkte gemäß obigem Anspruch 1 behandelt.

Darstellung von Dioxynaphthacencinon.

(No. 138 324. Vom 14. September 1900 ab.
Dr. Chr. Deichler in Berlin und Dr. Ch. Weizmann in Genf.)

Verschmilzt man das nach dem Verfahren des Patentes 134 985¹⁾ erhältliche Oxynaphthacencinon oder die ebenfalls danach erhältliche Oxynaphthacencinonsulfosäure mit Ätzalkalien, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, so erhält man aus beiden Verbindungen ein und dasselbe Dioxynaphthacencinon, welches identisch ist mit dem von Gabriel und Leupold näher untersuchten und als Dioxynaphthacencinon erkannten „Iso-äthindiphtalid“. Das Dioxynaphthacencinon ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung von Farbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dioxynaphthacencinon, darin bestehend, daß man Oxynaphthacencinon oder Oxynaphthacencinonsulfosäure mit Ätzalkalien mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat verschmilzt.

Darstellung von β -Jonon bez. eines an β -Jonon reichen Jonons.

(No. 138 100; Zusatz zum Patente 73 089 vom 25. April 1893. Haarmann & Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, G. m. b. H. in Holzminden.)

Patentansprüche: 1. Besondere Ausführungsform des durch Patent 73 089 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Inversion des Pseudo-Jonons mit konzentrierter (70—100-proz.) Schwefelsäure in der Kälte ausführt, zu dem Zwecke, ein ganz oder im wesentlichen aus β -Jonon bestehendes Jonon zu erhalten. 2. Abänderung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, daß man das nach dem Verfahren des Patentes 73 089 dargestellte Pseudo-Jonon nacheinander mit verdünnten Säuren und mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt.

Herstellung von hochgeschwefelten Kohlenwasserstoffen aus den durch trockene Destillation von Säureabfallteer mit Erdalkalioxyden gewonnenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

(No. 138 345. Vom 20. August 1901 ab. John E. W. Bengough in Wien.)

Bei der trockenen Destillation des mit Erdalkalioxyden, vorzugsweise mit Ätzkalk gewischten Säureabfallteers entstehen fast ausschließlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Dieselben nehmen direkt durch Addition Halogene und Chlorschwefel auf und liefern damit schwere, dicke, braune, ölartige Körper. Für die Darstellung hochgeschwefelter Kohlenwasserstoffe sind zumeist die höher siedenden Kohlenwasserstoffe von Wichtigkeit. Das Chlorschwefeladditionsprodukt, ein dickes, braunes Öl darstellend, kann ebenso wie gechlorschwefelte ungesättigte Fettsäuren durch Kochen mit Alkalien oder Erdalkalihydroxyden quantitativ und leicht entchlort werden. Man erhält so bis zu 30 Proz. Schwefel enthaltende geschwefelte Kohlenwasserstoffe, welche nicht identisch sind mit den mit Hilfe von Schwefel geschwefelten Kohlenwasserstoffen, die sich von diesen außer durch den Geruch auch durch einen höheren Schwefelgehalt (bei vollständiger Schwefelung) und durch schwierigere Sulfierbarkeit mit Schwefelsäure unterscheiden. Die so erhaltenen Produkte sollen in der Pharmacie Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von hochgeschwefelten Kohlenwasserstoffen, aus den durch trockene Destillation von Säureabfallteer mit Erdalkalioxyden gewonnenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlorschwefel (S_2Cl_4) auf die erwähnten Kohlenwasserstoffe einwirken läßt und das Produkt zur Entfernung des Chlors mit 10-proz. Natronlauge behandelt.

Klasse 39: Horn, Elfenbein, Kautschuk, Gutta-percha und andere plastische Massen.

Herstellung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Kolloiden.

(No. 138 511. Vom 16. Oktober 1901 ab.
Dr. C. O. Weber in Manchester und A. Cairns in Glasgow.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Produkten aus Kautschuk und Viskoselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung homogener Gemenge die konzentrierten Viskoselösungen zunächst mit solchen Stoffen, welche sich mit Kautschuk mischen, wie flüssigen, zähflüssigen, halbfesten oder plastischen Kohlenwasserstoffen, fetten Olen im rohen, gekochten, geblasenen oder geschwefelten Zustande, tierischen und vegetabilischen Fetten, Cholesterin (Wollfett), Stearinpech, weichen Harzen und harzähnlichen Körpern, wie Pontianac oder den bei der Reinigung der Gutta-percha erhaltenen harzähnlichen Substanzen, Terpenen, ätherischen Ölen oder Balsamen emulgiert werden. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß die Viskoseemulsion vor der Mischung mit dem Kautschuk gelagert und zur Beseitigung von Verunreinigungen einem Waschprozeß unterworfen wird.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1902, 1147.