

Patentbericht.

Klasse 10: Brennstoffe, Verkohlung, Verkokung, Brikettfabrikation.

Abkühlung des Destillationsproduktes mittels vorzuwärmender Destillationsgase.

(No. 144148. Vom 5. Dezember 1900 ab. Moses Weißbein in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Abkühlung des Destillationsproduktes mittels vorzuwärmender Destillationsgase, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorwärmeleitung für letztere durch die unterste von zwei oder mehr übereinander angeordneten, durch Schieber getrennten Retorten geleitet wird und daß aus jeder oberen Retorte das Rohgut, nachdem es durch die heißen Gase der Destillation unterworfen ist, chargenweise in die nächstfolgende bez. in genannte untere Retorte geführt wird, wo es sich abkühlt und eine Vorwärmung der hindurchgeleiteten Destillationsgase von niedrigerer Temperatur bewirkt.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern. (No. 144 084. Vom 16. Juli 1902 ab. Auguste Lucien Stinville in Paris.)

Ohne Anwendung künstlicher Kühlung ist die Schwefelsäureherstellung durch die Flächen der Bleikammerwände begrenzt, und kann man als günstigstes Ergebnis die Herstellung einer Tonne Schwefelsäure von 53° B. in 24 Stunden in einer Bleikammer von 80 qm Fläche, Wand- oder Rohrfäche, annehmen. Der zweckmäßigste Apparat zur Kühlung der Gase und Steigerung der Ausbeute von Schwefelsäure ist bis jetzt der Lungesche Turm, in welchem ein außerordentlich wirksamer Austausch der Wärme zwischen Gas und Säure erfolgt, ohne daß eine Zwischenwand zwischen Gas und Säure vorhanden ist. Nach vorliegender Erfindung werden nun dieselben günstigen Wirkungen wie durch den Lungeschen Kühlturm erzielt. Die Erfindung besteht im wesentlichen in dem Verfahren, daß ein mehr oder weniger lebhafter Kreislauf gekühlter und verdünnter Säure in dem Bodengefäß oder in den Bodengefäßen der Bleikammern erzeugt wird, welche Säure einen solchen Grad der Konzentration und der Temperatur hat, daß die Spannung des Wasserdampfes hinreicht, um in letzterem die zu den Reaktionen erforderliche Dampfmenge darzubieten. Auf der Zeichnung (Fig. 15) ist eine beispielsweise Anordnung einer gemäß der Erfindung eingerichteten Bleikammeranlagedargestellt. Die drei Bleikammern *a b c* werden von dem vom Gloverurm kommenden, in *a* eintretenden und aus *c* nach dem Gay-Lussac-Turm abziehenden Gase durchstrichen; *d e f* sind flache Bodengefäße, in welche die unteren Ränder der Bleikammerwände tauchen. Zwischen den Bodengefäßen sind Verbindungen *g h* vorhanden; der Teil *d* ist durch einen Kanal *k* mit einem Kühler *l* verbunden, dessen Schlange *m* von unten nach oben von kaltem Wasser durchströmt wird. Die

so gekühlte Schwefelsäure wird außerdem durch Zufluß von Wasser aus dem Hahn *n* verdünnt und mit Hilfe eines einfachen Säurehebewerkes durch das Rohr *p* in die Rinne *o* geschafft, um am Ende der letzten Kammer *c* bei *q* wieder in das Abteil *f* des Bodengefäßes zu gelangen. Der Gaskreislauf, die Reaktionen, die Ableitung der Säure aus einer der Kammern nach dem Gloverurm und alle anderen Arbeitsgänge der Fabrikation gehen in der üblichen Weise vor sich. Um den Theorien Lunges und Sorels Rechnung zu tragen, nach welchen die Temperatur und infolgedessen die

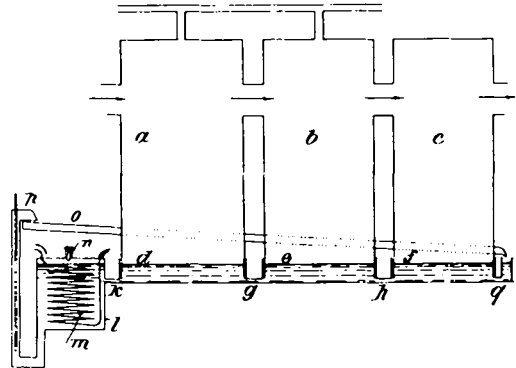


Fig. 15.

Säurebildung in der ganzen Länge der Kammern verschieden sind, kann man vom Rohr *o* aus durch Abzweigungen verdünnte, gekühlte Säure zu den eine schwächere Reaktion zeigenden Stellen gelangen lassen. Im übrigen könnte man auch die Kühlapparate *l m* in das Bodengefäß selbst verlegen und das zur Verdünnung dienende Wasser irgendwie zuleiten, ebenso könnte dessen Zufluß selbsttätig durch einen Schwimmer geregelt werden, der bei einer gewissen Dichtigkeit der Flüssigkeit den Wasserzutritt absperrt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern, dadurch gekennzeichnet, daß in den Bodengefäßen der Bleikammern ein Kreislauf von abgekühlter Säure erzeugt wird, welche Säure derartig verdünnt ist, daß die Spannung ihres Wasserdampfgehaltes genügend ist, um durch die Verdampfung den für die Reaktionen nötigen Wasserdampf zu liefern.

Darstellung von Anilin und seinen Homologen aus den entsprechenden Nitroverbindungen. (No. 144 809. Vom 10. April 1902 ab. Johannes Kunz in Basel.)

Es wurde gefunden, daß sich Natriumdisulfid (Na_2S_2) besonders gut als Reduktionsmittel insbesondere von Nitroverbindungen der Benzolreihe eignet, da es meist glatt zu dem entsprechenden Amin und Natriumthiosulfat führt gemäß der Gleichung:

$$\text{XNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2 = \text{XNH}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

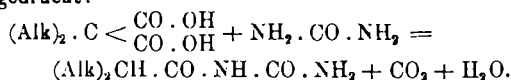
(wo X = Phenyl oder ein Homologes), sodaß aus der wässrigen Lösung Natriumthiosulfat durch bloßes Eindampfen und Krystallisieren gewonnen werden kann. Außer der Möglichkeit der Ge-

winnung eines wertvollen Nebenproduktes bietet dieses Verfahren noch den weiteren technischen Vorteil einer außerordentlich bequemen Gewinnung des Amins durch bloße mechanische Trennung von der Lauge gegenüber der Wasserdampfdestillation bei den bisherigen Verfahren. Diese Vorteile sind weder mit Mono- noch mit Polysulfiden zu erreichen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anilin und seinen Homologen durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen mittels Natriumdisulfid.

Darstellung von Ureiden der Dialkylessigsäuren. (No. 144431. Vom 30. August 1902 ab. Gebrüder von Niessen in Berlin.)

Die Malonsäure läßt sich bekanntlich mit dem Harnstoff durch Phosphoroxchlorid zu Barbitursäure vereinigen. Der gleiche Vorgang findet auch bei der Dimethylmalonsäure statt. Es wurde nun gefunden, daß unter ähnlichen Bedingungen bei denjenigen Derivaten der Malonsäure, welche zwei Äthyl-, zwei Propyl- oder andere kohlenstoffreichere Alkyle enthalten, die Bildung der Barbitursäure entweder gar nicht oder doch nur in ganz geringem Maße stattfindet und daß statt dessen eine neue Reaktion eintritt, welche zu den bisher unbekannten und wegen ihrer hypnotischen Wirkung wertvollen Ureiden der Dialkylessigsäure hinführt. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

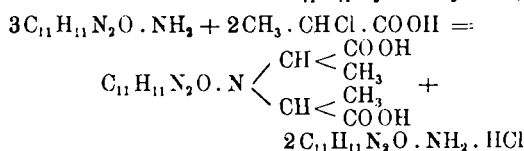
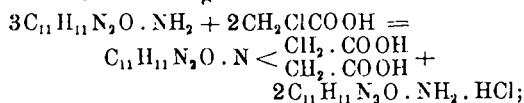


Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Ureiden der Dialkylessigsäure, darin bestehend, daß man entweder 1. ein Gemenge von Dialkylmalonsäure (mit Ausnahme der Dimethylmalonsäure) und Harnstoff mit Phosphoroxchlorid oder ähnlich wirkenden Säurechloriden behandelt oder 2. ein Gemisch von Dialkylmalonsäure (mit Ausnahme der Dimethylmalonsäure) und Harnstoff durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zu Ureidodialkylmalonsäure kondensiert und diese dann durch Erhitzen in Kohlensäure und Dialkylacetylharnstoffe spaltet.

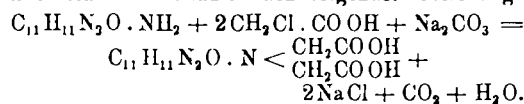
Darstellung von Dimethyl- und Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon. (Nr. 144393; Zusatz zum Patente 90959 vom 19. März 1896. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das Verfahren beruht darauf, daß man durch Einwirkung halogenierter Essigsäure oder Propionsäuren, von welch letzteren des Preises wegen

nur die α -Halogensubstitutionsprodukte in Betracht kommen, zunächst Diessigsäure- oder Dipropionsäure-Amidodimethylphenylpyrazolon und aus diesen durch Abspaltung der Kohlensäure Dimethyl- und Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon darstellt. Das Diessigsäure- und Dipropionsäureamidodimethylphenylpyrazolon werden erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. Chlor- und Bromessigsäure und -propionsäure auf 3 Mol. Amidodimethylphenylpyrazolon nach den Gleichungen.



oder von 2 Mol. Chlor- oder Bromessigsäure oder Chlor- oder Brompropionsäure auf 1 Mol. Amidodimethylphenylpyrazolon bei Gegenwart eines halogenbindenden Mittels, wie kohlen-saures, essig-saures, borsaures u. s. w. Alkali oder Erdalkali. Da durch die sekundäre Bildung von Glycolsäure oder Milchsäure aus der Halogenessigsäure oder -propionsäure ein Teil der letzteren der beabsichtigten Reaktion entzogen wird, verwendet man besser $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mol. der Halogensäure, um der Entstehung von sekundärem Amin vorzubeugen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Um aus den Säurederivaten das Dimethyl- oder Diäthylamidodimethylphenylpyrazolon darzustellen, erhitzt man erstere über ihren Schmelzpunkt, kocht sie mit einer verdünnten Mineralsäure oder besser noch, man erhitzt sie mit letzterer in einem Autoklaven unter Druck auf 130 bis 140°. Namentlich durch letztere Operation wird innerhalb einiger Stunden eine quantitative Abspaltung der Kohlensäure bewirkt, ohne daß Nebenprodukte gebildet werden.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 90959 bez. Zusatzpatent 91504 geschützten Verfahrens zur Darstellung dialkylierter 4-Amido-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolone, darin bestehend, daß man an Stelle der dort angeführten Alkylierungsmittel eine Halogenessigsäure bez. -propionsäure anwendet und aus den vermittelst derselben zunächst erhältlichen Säurederivaten Kohlensäure abspaltet.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau.

Wien. Die Statistik für die Zuckerkampagne 1902/03, deren provisorische Ziffern jetzt vorliegen, umfaßt 13 Monate, weil die Kampagne mit

Rücksicht auf den Termin der Brüsseler Konvention bis Ende August ausgedehnt wurde. Im Betrieb standen sowie in der Kampagne 1901/02 216 Fabriken. Die Nettoerzeugung der Kampagne 1902/03 betrug in Rohzuckerwert 10,486 Mill. Mtr.-Ctr. gegen 12,881 Mill. im Vorjahre, also um 2,395 Mill.