

3. Unterlagen zur Schaffung von Vereinbarungen über die Untersuchung von Gerste, Farbmälz und Caramelmalz. Referent: Dr. Wolfs - Nürnberg.

4. Die Beziehungen zwischen wirklicher und berechneter Stamnwürze. Referent: Prof. Dr. Schönfeld - Berlin.

5. Die Heranzüchtung der Reinhefe. Referent: Prof. Dr. Schönfeld - Berlin.

6. Prof. Dr. J. Brand - München: „Über den Nachweis einer Schwefelung von Gerste und Hopfen.“

7. Prof. Dr. J. C. Lintner - München: „Über Furfurol und Schwefelwasserstoff.“

8. Prof. Dr. H. Will - München: „Die Gattung Mykoderma.“

Fachgruppe für organische Präparate und Halbfabrikate.

Sonnabend vorm. 9 Uhr im Chemiegebäude; Hörsaal für Geologie Nr. 4.

1. Geschäftliches nach § 6 der Satzungen.
2. Prof. Dr. F. W. Hinrichsen: „Physikalisch-chemische Kautschukstudien.“
3. Dr. E. Berl: „Über ‚Glanzstoff‘-Kunstseide.“
4. Prof. Dr. Hermann Staudinger: „Über Cyclobutanderivate.“
5. Derselbe: „Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen.“
6. Prof. Dr. Otto Dimroth: „Über die Farbstoffe der Cochenille und des Kermes.“

Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz.

Freitag nachm. 4 Uhr im Hauptgebäude; Hörsaal 12.

A. Geschäftliche Angelegenheiten nach § 6 der Satzungen.

B. Vorträge:

1. Justizrat Dr. Edwin Katz - Berlin: „Die patentrechtliche Bedeutung des Zwischenproduktes.“
2. Rechtsanwalt Dr. Isay - Berlin: „Stoffpatente.“
3. Rechtsanwalt W. Meinhardt I - Berlin: „Chemische Patente in der Praxis der Gerichte.“
4. Rechtsanwalt Stadel - Darmstadt: „Patentverletzung durch äquivalente Verfahren.“
5. Rechtsanwalt A. Axter - Berlin: „Geheimnisverrat der chemischen Angestellten.“
6. Rechtsanwalt Dr. W. Hahn - Berlin: „Die Novelle zur Strafprozeßordnung und deren Einfluß auf den gewerblichen Rechtsschutz.“
7. Patentanwalt Mintz - Berlin: „Die Praxis des schweizerischen Patentamtes im Patenterteilungsverfahren.“

C. Gemeinschaftliche Sitzung mit der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie Sonnabend vorm. 9 Uhr im Hörsaal für chemische Technologie, Hauptgebäude der techn. Hochschule (Nr. 2). In derselben wird das Thema „Wortzeichenschutz für Arzneimittel“, im Anschluß an die bisherigen Arbeiten der mediz.-pharmaz. Fachgruppe erörtert werden. Das Referat hat Herr Reg.-Rat Dr. F. Rathenau Berlin übernommen.

D. Fortsetzung der Sitzung der Fachgruppe (im gleichen Hörsaal wie C).

Fachgruppe für Photochemie und Photographie.

Freitag nachm. 4 Uhr im Chemiegebäude; Hörsaal für Geologie, Nr. 4.

1. Jahresbericht des Vorsitzenden.
2. Neuwahl für die ausscheidenden Mitglieder des Vorstandes Dr. König und Prof. Dr. Stobbe.
3. Beschußfassung über die Frage, ob zur Deckung der laufenden Ausgaben für die Fachgruppe ein Beitrag erhoben werden soll.
4. Vorträge:
 1. Schau: „Umkehrerscheinungen.“
 2. Urban: „Aus der Praxis der gerichtlichen Photographie.“
 3. Gebhard: „Licht und Farben.“
 4. Linner: „Neues vom Ausgleichverfahren.“
 5. Scheffler: „Mikroskop. Untersuchungen photographischer Negativschichten.“
 5. Besichtigung der Anstalt für Photographie, Chemigraphie usw., Martin Greifstr. 11, unter Leitung von Prof. Emmerich. —

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

Sonnabend vorm. 9½ Uhr. Im Chemiegebäude; großer Hörsaal für Chemie, Nr. 304.

A. Geschäftliche Sitzung.

B. Vorträge:

1. Dr. Kurt Gebhard: „Zur Frage der Lichtechnik von Färbungen.“
2. Dr. Paul Krais: „Über die Einwirkung des Lichtes auf Teerfarbstoffe.“
3. Dr. Paul Krais: „Holzfärberei“ (Ref.).
4. Prof. Dr. Carl G. Schwalbe: „Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge unter Druck auf Baumwollcellulose.“
5. Dr. L. Semper: „Über die Konstitution des Auramins.“
6. Dr. L. Kalb: „Über Chinondiimine der Akridonreihe.“

Die Industrie organischer Präparate im Jahre 1909.

Von W. Gössling.

(Eingeg. 28./2. 1910.)

I. Kohlenwasserstoffe. Zur Entfernung des Thiophens aus den Benzolkohlenwasserstoffen kam bisher technisch nur die Behandlung

der rohen Kohlenwasserstoffe mit konz. Schwefelsäure oder mit Aluminiumchlorid in Frage. Andere Verfahren waren meistens aus ökonomischen Gründen nicht verwertbar. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik¹⁾ hat nun ein neues technisch ausführbares Verfahren zur Entfernung des

¹⁾ D. R. P 211.230; diese Z. 22, 1561 (1909).

Thiophens gefunden, welches darin besteht, daß man das Thiophen unter Zusatz eines passenden Kondensationsmittels an einen Aldehyd oder ein organisches Säureanhydrid bindet. In Frage kommen Formaldehyd, Acetaldehyd oder Phthalsäureanhydrid. Die Kohlenwasserstoffe werden von den Kondensationsprodukten durch Destillation oder Übertreiben mit Wasserdampf getrennt. Die Arbeitsbedingungen sind natürlich so zu regeln, daß nur das Thiophen zur Reaktion kommt, das Benzol dagegen intakt zurückbleibt.

Das nur in geringerer Menge in den höher siedenden Anteilen des Steinkohlenteers vorkommende Inden gewinnt die A.-G. für Teerverwertung²⁾ in reiner Form, und zwar durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamid auf die indenhaltigen Kohlenwasserstoffgemische bei Gegenwart von Ammoniak oder organischen Basen, wie Anilin, Toluidin, Pyridin³⁾. Man gewinnt das Indennatrium zunächst in Form einer dickflüssigen, grünlichen Lösung in überschüssigen Kohlenwasserstoffen. Durch Destillation werden letztere beseitigt, und es hinterbleibt das Indennatrium als dunkle Masse, die beim Eintragen in Wasser sogleich in Ätznatron und Inden zerfällt. Das reine Produkt soll zur Gewinnung von Riechstoffen und pharmazeutischen Verbindungen benutzt werden. Auf analoge Weise gewinnt dieselbe Firma⁴⁾ auch das Fluoren aus fluorenhaltigen Materialien. Die Bildung von Fluorenatrium geht glatt vonstatten, wenn man als Kontaktsubstanzen organische Basen hinzufügt.

II. Alkohole und Phenole. Um den käuflichen Äthylalkohol von den geringen Spuren Aldehyd zu reinigen, erhitzt man nach Plücke⁵⁾ den Alkohol 8—10 Stunden am Kühler unter Zusatz von 6—7% Ätzkali und destilliert zuletzt. Die mit solchem gereinigten Alkohol bereitete Kalilauge zeigt selbst nach einem Jahre nur einen schwach gelblichen Stich. Zum Entwässern von Alkohol eignet sich am besten das von Winkler empfohlene Calcium. Es genügt, 1 l des gewöhnlichen absoluten Alkohols mit 20 g Calcium mehrere Stunden zu kochen, um nach dem Destillieren einen Alkohol von 99,9% zu erhalten.

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von tertiären aromatischen Oxyalkoholen ist Hoering und Baum⁶⁾ patentiert worden. Dieses Verfahren besteht darin, daß man aromatische Oxy-carbonsäureester mit 2—3 Molekülen Äthylmagnesiumhaloiden in der Kälte umsetzt. Die Reaktion verläuft, wie ja die meisten Grignard-schen Reaktionen, ziemlich glatt und mit guter Ausbeute. Im Gegensatz zu den stark reizenden und giftigen Pseudoallylphenolen sind die neuen Verbindungen ausgezeichnet durch Geruch- und Geschmacklosigkeit. Auf zwei Methoden zur Gewinnung von Phenoläthern sind im Berichtsjahre Patente erteilt worden. Gerber⁷⁾ verwendet bei seinem Verfahren die Alkylester der schwefeligen Säure statt

der bekannten Verwendung der Ester der Schwefelsäure. Das Verfahren soll sich gut eignen für die Methylierung von Morphin zu Kodein. Hoering und Baum⁸⁾ benutzen als Alkylierungsmittel die Alkoxychloromethyläther der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$. Die Umsetzung mit den Alkalisanzen der betreffenden ein- oder mehrwertigen Phenole geht meistens schon in der Kälte vor sich. Geplant ist die Verwendung derartiger Verbindungen für medizinische Zwecke, da sie durch allmähliche Spaltung unter Freiwerden von Formaldehylderivaten zu innerlichen Desinfektionszwecken besonders geeignet sind. — Zur Gewinnung eines reinen und bei geeigneter Aufbewahrung lange unzersetzt haltbaren Naphtholnatriums verfährt König⁹⁾ in der Weise, daß er Lösungen von α - oder β -Naphtholnatrium in wässriger Natronlauge mit neutralen Natriumsalzen aussalzt. Dieses neue Verfahren zeichnet sich vor den bisherigen Methoden nicht nur durch seine Billigkeit und Einfachheit aus, sondern liefert auch ein bedeutend reineres Produkt.

Die Chlorprodukte des Methans und Äthans haben als Extraktionsmittel mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Die größte Anwendung findet wohl das Trichloräthylen, C_2HCl_3 , welches unter dem abgekürzten Namen „Tri“ im Handel ist. Es besitzt nach den bisherigen Erfahrungen im Großbetrieb das größte Lösungsvermögen für alle ölf-, fett- und wachshaltigen Produkte und verkürzt die Extraktionsdauer bei vollständiger Auslaugung des Materials. Gegenüber dem Tetrachlorkohlenstoff kann „Tri“ in unverbleiten, schmiedeeisernen Apparaten verwendet werden. Das Konsortium für elektrochemische Industrie¹⁰⁾ gewinnt das Trichloräthylen nunmehr durch Einwirkung von trockenem Kalkhydrat für sich oder in Mischung mit gebranntem Kalk auf Tetrachloräthan, während nach dem früheren Verfahren wässrige Lösungen oder Suspensionen von Kalkhydrat verwendet wurden. Der Ausschluß von Wasser hat den Vorteil, daß man als Nebenprodukt festes Chlorkalium und ein fast wasserfreies Trichloräthylen erhält. Das weniger gebrauchte symmetrische Dichloräthylen gewinnt dieselbe Firma¹¹⁾ durch Reduktion von Tetrachloräthan. Als Reduktionsmittel werden Eisenfeilespäne bei einer Temperatur von 120 bis 150° oder Aluminium bei 50—60° benutzt. — Zur Bestimmung des im Tetrachlorkohlenstoff des Handels stets vorkommenden Schwefelkohlenstoffs hat Radcliffe¹²⁾ eine Methode ausgearbeitet. Bei Gegenwart von Alkalien bildet Schwefelkohlenstoff mit Alkohol bekanntlich Alkalixanthogenat, aus welchem mit Essigsäure Xanthogensäure frei gemacht wird, die alsdann mit Jod titriert werden kann. Die chemischen Umsetzungen sind bei dem Prozeß folgende:

²⁾ D. R. P. 209 608; diese Z. 22, 1315 (1909).

³⁾ D. R. P. 209 694; diese Z. 22, 1324 (1909).

⁴⁾ D. R. P. 209 432; diese Z. 22, 1322 (1909).

⁵⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 17, 454 (1909); diese Z. 22, 1366 (1909).

⁶⁾ D. R. P. 208 962; diese Z. 22, 976 (1909).

⁷⁾ D. R. P. 214 783; diese Z. 22, 2348 (1909).

⁸⁾ D. R. P. 216 596; diese Z. 23, 184 (1910).

⁹⁾ D. R. P. 208 834; diese Z. 22, 986 (1909).

¹⁰⁾ D. R. P. 216 070; diese Z. 23, 179 (1910).

¹¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 28, 229; diese Z. 22, 1413 (1909).

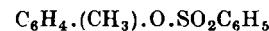
- $$1) \text{K(OH)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CS}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{KOS}_2 + \text{H}_2\text{O}, \quad (\text{xanthogens. Kal.})$$
- $$2) \text{C}_3\text{H}_5\text{KOS}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2 + \text{CH}_3\text{COOK},$$
- $$3) 2\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2 + \text{J}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2 + 2\text{HJ}.$$

Combès¹³⁾ läßt zur Gewinnung von Tetrachlorkohlenstoff die Dämpfe von Chlorschwefel für sich oder in Mischung mit Chlorgas auf Kohle einwirken. Es bildet sich hierbei intermediately Schwefelkohlenstoff, der durch den Chlorüberschuß in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff zerlegt wird. Dieses an sich bekannte Verfahren verläuft aber nur dann mit Sicherheit, wenn geringe Mengen katalytisch wirkender Substanzen als Chlorüberträger zugesetzt werden, z. B. Jod, oder die Chloride des Phosphors, Eisens oder Kupfers. — Zur Gewinnung von Chloroform¹⁴⁾ durch Elektrolyse leitet man durch eine Lösung von 50 Teilen Chlorcalcium in 100 Teilen Wasser und 6 g Alkohol bei einer Temperatur von 58 bis 63° einen Strom von 3—4 Volt Spannung. Sobald der Strom geschlossen ist, destilliert das Chloroform ab.

III. Aldehyde und Ketone. Als ein neues Oxydationsmittel empfiehlt Shukoff¹⁵⁾ das Anlagerungsprodukt von Salpetersäure an Aldehyde und Ketone. Behandelt man diese Verbindungen, wie Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Campher, mit rauchender Salpetersäure, so gewinnt man nach dem Abkühlen krystallisierte Niträte. Um mit diesen Nitraten zu oxydieren, löst man die zu oxydierende Verbindung in dem geschmolzenen Nitrat auf und läßt die Lösung, der man noch etwas freie Salpetersäure zusetzen kann, einige Zeit stehen. Der Vorteil gegenüber der Anwendung von Salpetersäure soll darin bestehen, daß sich die Reaktion glatt ausführen und leichter regeln läßt. Um die bei der Oxydation organischer Substanzen behufs Gewinnung von Aldehyden und Ketonen auftretenden Nebenwirkungen zu besitzen, setzen Fritzsche & Co.¹⁶⁾ dem Oxydationsgemisch Sulfanilsäure oder ähnliche aromatische Aminosulfosäuren hinzu. Durch diesen Zusatz sollen Nebenreaktionen vollständig vermieden werden.

Bekanntlich zerfallen die ameisensauren Salze je nach der Erhitzungstemperatur in Carbonate, Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. Oxalate. Nur spurenweise ist die Bildung von Formaldehyd beobachtet worden. Es gelingt jedoch nach dem Verfahren von Ellis und Elroy¹⁷⁾ eine glatte Spaltung dieser Salze, besonders des ameisensauren Bariums in Carbonat und Formaldehyd zu bewerkstelligen, wenn man eine bestimmte Temperatur einhält, um eine Überhitzung des gebildeten Formaldehyds zu vermeiden, da letzterer bei 360° in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt. Man erreicht dies am besten, indem man die Zersetzung des ameisensauren Bariums in einem Strome von Wassergas

oder Generatorgas und etwas Wasserdampf ausführt, wodurch der Formaldehyd im Augenblick seiner Entstehung von dem erhitzten Teile des Apparates fortgeführt wird. Das gebildete Bariumcarbonat wird durch Behandlung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff wiederum in ameisensaures Salz umgewandelt. — Zur Gewinnung von Akrolein verwendet Berg¹⁸⁾ an Stelle von Kaliumbisulfat konz. Phosphorsäure. Das Glycerin braucht vorher nicht entwässert zu werden und die Glycerin-Phosphorsäuremischung kann unmittelbar der Destillation unterworfen werden. Die Destillation erheischt nur halb soviel Zeit, wie bei dem Bisulfitverfahren. Ein neues Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Oxyaldehyden ist von Rasschig¹⁹⁾ ausgearbeitet worden. Bei der Behandlung von Phenolen mit Seitenketten (Kresolen, Xylenonen) mit Chlor findet nach den bisherigen Beobachtungen Substitution im Kern statt. Diese wird jedoch nach der Seitenkette verlegt, sofern man die Hydroxylgruppe durch Einführung von anorganischen oder organischen Säureestern inaktiviert. Als besonders geeignet erweisen sich hier die Kohlensäure- und Phosphorsäureester. So gewinnt man z. B. den wertvollen m-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung der berechneten Menge Chlor auf m-Kresolcarbonat und nachfolgender Verseifung des entstandenen Carbonates des Trichlor-m-kresols. In ähnlicher Weise gelangt man zum Salicylaldehyd aus o-Kresolbenzolsulfosäure



oder aus dem Phosphorsäureester des o-Oxybenzylidenchlorids. — Zur Trennung von o- und p-Chlorbenzaldehyd verwenden die Farbwereke vorm. Meister Lucius & Brünning²⁰⁾ die fraktionierte Destillation. Während nach den Angaben der Literatur²¹⁾ die beiden Chlorbenzaldehyde denselben Siedepunkt haben sollen, hat sich nun herausgestellt, daß tatsächlich eine Differenz von etwa 5° vorhanden ist. Diese genügt aber, um bei der fraktionsierten Destillation in den Anfangsfractionen den o-Chlorbenzaldehyd, in den Endfraktionen den p-Chlorbenzaldehyd so weit anzureichern, daß man sie durch Abkühlung zum Auskristallisieren bringen kann. Zur Gewinnung von Methoxysalicylaldehyd aus Resorcinaldehyd verwenden Kalle & Co.²²⁾ Halogenmethyl- oder Dimethylsulfat bei vollständiger Abwesenheit überschüssiger fixer Alkalien. Hierdurch gewinnen sie ein einheitliches reines und beständiges Produkt von schwachem, an Vanillin erinnerndem Geruch. Khotinsky & Jacobmann-Jacobsen²³⁾ versuchten, zum Vanillin zu gelangen über den m-Methoxy-p-aminobenzaldehyd. Das zur Gewinnung dieser Verbindung notwendige Nitro-m-kresol haben die Verff. durch Diazotieren von m-Toluidin und Verkochen der Diazolösung mit Natriumnitrit gewonnen. Es bilden sich drei isomere Nitrokresole:

¹⁸⁾ J. prakt. Chem. **79**, 351 (1909); diese Z. **22**, 2157 (1909).

¹⁹⁾ Franz. P. 401 845.

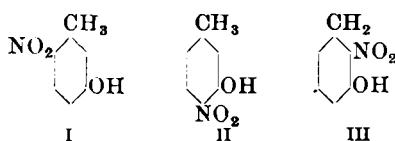
²⁰⁾ D. R. P. 207 157; diese Z. **22**, 600 (1909).

²¹⁾ Liebigs Ann. **247**, 368.

²²⁾ D. R. P. 214 153; diese Z. **22**, 2382 (1909).

²³⁾ Berl. Ber. **42**, 3097 (1909).

¹³⁾ D. R. P. 204 942; diese Z. **22**, 311 (1909).
¹⁴⁾ Chem.-Ztg. **33**, 94 (1909); s. a. diese Z. **23**, 812 (1910).
¹⁵⁾ D. R. P. 206 695; diese Z. **22**, 599 (1909).
¹⁶⁾ D. R. P. 207 702; diese Z. **22**, 691 (1909).
¹⁷⁾ Ver. St. Amer. P. 915 946; Chem.-Ztg. **33**, Rep. 264 (1909).



Nitrokresol II wird in den m-Methoxy-p-amino-benzaldehyd übergeführt. Diese Verbindung läßt sich diazotieren, indessen gelang der Austausch der Diazogruppe gegen die Hydroxylgruppe unter Bildung von Vanillin nicht. — Über die neue Acetongewinnung in Frankreich liegt nun ein Bericht vor²⁴⁾. Das zur Herstellung von Aceton verwendete Rohmaterial ist Holz, welches in Längen von 1 m geschnitten ist, und dessen Durchmesser 2,5—20 cm beträgt. Die Zersetzung geschieht in Retorten, die gegen 10 Fuß hoch sind und einen Durchmesser von 5 Fuß zeigen. Ein wesentlicher Punkt des verbesserten Verfahrens liegt nun darin, daß der bei der Destillation gewonnene Teer als Feuerungsmittel benutzt wird. Daher verbraucht die Fabrik während des ganzen Prozesses überhaupt keine Kohle. Ungefähr 40 t Holz liefern 1 t Aceton. Die Zersetzung geht nun folgendermaßen vor sich: Die gefüllten Retorten entwickeln nach dem Anbeizen Gase, die durch aufeinanderfolgende Kammern streichen. Zwei derselben sind mit Fangtellern versehen, um den Holzteer möglichst früh abzustreichen. Das Wasser, welches zur Kondensierung der Dämpfe gedient hat, fließt am Ende der letzten Kammer als schwarze ölige Flüssigkeit ab. Die erhaltenen Produkte sind: Holzgeist, Methylaceton und Essigsäure. Als Vorzüge des neuen Verfahrens, welches von der Firma P a g e s, C a m u s & C o. technisch durchgeführt wird, werden folgende Punkte angeführt: Nach dem vollständigen Abdestillieren bleibt Holzkohle zurück, die verwendet oder verkauft wird. Die jährliche Ausbeute der genannten Fabrik beträgt 5000 t Holzkohle, 1000 t Teer, 10 500 t rohe „pyrolignose“ Säure, 350 000 l Methylalkohol für Steuerzwecke. Das Aceton wird direkt aus der pyrolignosen Säure ohne weitere Reinigung derselben gewonnen. Der Umweg über das Calciumacetat ist nicht mehr notwendig. Im Vergleich mit den früher vorgenommenen Operationen ist die Zahl der angewandten Prozesse des neuen Verfahrens geringer und einfacher. Die Kosten der Fabrikation sollen sich durch die neuen Verbesserungen um 25—30% verringert haben. Eine derartige Verbesserung besteht nun darin, daß man die rohen Holzzessigsäuredämpfe unter Anwendung eines Vakuums über das erhitze Acetat leitet²⁵⁾, weil hierdurch eine Zersetzung des Acetons fast vollständig vermieden wird. Ebenso werden als Träger für die reagierenden Stoffe statt der früher gebräuchlichen porösen Stoffe, wie Tonscherben, nunmehr Metalle verwendet, weil sich hierdurch Temperaturschwankungen besser ausgleichen lassen²⁶⁾. S e n d e r e n s²⁷⁾ gewinnt Aceton durch Leiten von Essigsäuredämpfen über auf 380° erhitze Aluminiumoxyd. Es tritt als dann Spaltung in Wasser, Kohlensäure und Aceton ein. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen, indem intermediär Essigsäureanhidrid entsteht. Bei den

höheren Säuren verläuft die Reaktion weniger glatt, doch tritt eine glatte Spaltung ein, wenn man als Kontaktsubstanz Thordioxyd bei 380—430° benutzt. Auf diese Weise wurden Diäthyldipropyl- und Diisopropylketon leicht und in guter Ausbeute erhalten. Von einer technischen Verwendung dieses Verfahrens zur Gewinnung von Aceton hat man noch nichts erfahren. Dem alten Acetonverfahren ist jedoch in dem neuen Verfahren ein gefährlicher Konkurrent erwachsen.

K o h n²⁸⁾ stellt aus Aceton das Mesithyloxyd in guter Ausbeute her, indem er zunächst das Aceton zu Diacetonalkohol kondensiert und auf diesen als wasserabspaltendes Mittel bei erhöhter Temperatur konz. Schwefelsäure einwirken läßt.

IV. S ä u e n. Die seither bekannt gewordenen technischen Verfahren zur Darstellung von Ameisensäure bzw. Formiaten mittels Kohlenoxyd beruhen einerseits auf der Anwendung von Ätzalkalien oder alkalischen Erden in fester Form, andererseits auf der Anwendung von wässrigen Lösungen der Alkalien, ihrer Carbonate oder der alkalischen Erden. Hinsichtlich der festen Materialien kommen praktisch nur die Ätzalkalien in Betracht, während alkalische Erden oder Alkalicarbonate eine zu träge Reaktion aufweisen. Die F a r b w e r k e v o r m. M e i s t e r L u c i u s & B r ü n i n g²⁹⁾ haben nun die Beobachtung gemacht, daß eine Mischung von calcinierter Soda des Handels mit trockenem Kalkhydrat sich mit Kohlenoxyd unter Druck bei 150° ziemlich schnell zu Natriumformiat und Calciumcarbonat umsetzt nach der Gleichung:



Findet eine Aufnahme von Kohlenoxyd nicht mehr statt, so wird das Natriumformiat durch Auslaugen mit Wasser von dem kohlensauren Kalk und dem überschüssigen Hydroxyd getrennt. Die Firma R. K o e p p & C o.³⁰⁾ will die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu Ameisensäure dadurch erzielen, daß die in Reaktion tretenen Stoffe in möglichst feiner Verteilung bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der verwendeten Lösung aufeinander einwirken läßt. Wesentlich bei diesem Verfahren ist die Temperatur und die Massenwirkung des Wassers, während man bisher die Massenwirkung des Alkalis für wesentlich gehalten hatte. Die Reaktion soll derart verlaufen, daß zuerst Kohlenoxyd von der Flüssigkeit aufgenommen, dann zu Ameisensäure hydratisiert und zuletzt diese von Alkali neutralisiert wird. Der erste Vorgang verläuft um so schneller, je intensiver die Flüssigkeit mit den Gasen gemischt wird, die Schnelligkeit des zweiten Vorganges wächst bei gleicher Konzentration mit der Temperatur. Die Reaktion muß so verlaufen, daß bei genügend hoher Temperatur das Kohlenoxyd so rasch absorbiert wird, daß ein Druck, von Kohlenoxydgas herrührend, in den Apparaten gar nicht auftritt. Ist die Annahme richtig, daß aus Kohlenoxyd und Wasserdampf zuerst freie Ameisensäure entsteht, so ist es natürlich auch gleichgültig, ob man Alkalien vorelegt zur Neutralisation oder Alkalosalze schwächer

²⁴⁾ Chem. Industr. 32, 445 (1909).

²⁵⁾ D. R. P. 214 151; diese Z. 22, 2347 (1909).

²⁶⁾ D. R. P. 214 152; diese Z. 22, 2347 (1909).

²⁷⁾ Bll. Soc. chim. (4) 5—6, 480.

²⁸⁾ D. R. P. 208 635; diese Z. 22, 848 (1909).

²⁹⁾ D. R. P. 212 844; diese Z. 22, 2157 (1909).

³⁰⁾ D. R. P. 209 417; diese Z. 22, 987 (1909).

Säuren oder Erdalkalihydroxyde³¹⁾). Statt der teuren Alkalien wird man aus technischen Gründen natürlich zu Gemischen von Alkalosalzen mit Erdalkalihydroxyden schreiten.

Zur Zersetzung der Formiate in freie Ameisensäure wendet man im allgemeinen dieselben Methoden an, die man bei der Zersetzung des Natrium- und Calciumacetates benutzt. Dyes³²⁾ nimmt die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure vor unter gleichzeitiger Anwendung des Vakuums. Auch läßt er die Schwefelsäure nur ganz allmählich zum Formiat zufließen. Bei diesem Prozeß, der in der Essigsäurefabrikation schon lange benutzt wird, ist zwar die Ausbeute an Ameisensäure gut, das gesamte Natrium ist aber in ziemlich wertloses Natriumsulfat übergeführt worden. Dies sucht man nach Möglichkeit zu vermeiden, und dazu sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. So verwendet die S. o. c. a. n. o. n. y. m. e. d. E. t. a. b. l. i. s. s. e. m. e. n. t. s. E. y. k. e. n & L. e. n. o. y³³⁾ als Zersetzungsmittel Oxalsäure in Gegenwart oder Abwesenheit von Ameisensäure oder Essigsäure: Das entstehende oxalsaurer Natrium wird wieder in oxalsaurer Calcium und Ätznatron umgewandelt, das oxalsaurer Calcium in freie Oxalsäure und Calciumsulfat. Man gewinnt so stets das Natrium wieder, welches wieder zur Darstellung des Formiats dient, und auch die Oxalsäure kehrt immer wieder in den Betrieb zurück. Strauß³⁴⁾ zersetzt mit Flußsäure und gewinnt das Natrium in Form von Fluornatrium, aus dem man durch Umsetzen mit Kalk die Natronlauge als solche wieder gewinnen kann. Das Fluorcalcium wird zur Gewinnung der Flußsäure mit Schwefelsäure zersetzt. Gegenüber der Schwefelsäure soll die Flußsäure auf die Ameisensäure auch nicht zersetzend einwirken.

Zur Analyse des essigsauren Kalkes des Handels macht Gladding³⁵⁾ einige Vorschläge. Statt der bisherigen Destillation des Kalkes mit Phosphorsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf, welches Verfahren immer zu hohe Resultate liefert, wird die kontinuierliche Destillation bei konstantem Volumen als zuverlässig empfohlen. An Stelle des Wasserdampfes läßt man langsam kohlensäurefreies Wasser zufließen, so daß das Flüssigkeitsvolumen stets 50 ccm beträgt. — Zur Gewinnung von Calciumacetat und Holzgeist aus den gas- und dampfförmigen Destillationsprodukten, die bei der trockenen Destillation des Holzes entstehen, leitet die Firma F. H. Meyer³⁶⁾ diese Dämpfe über stückenförmiges Calciumcarbonat. Gegenüber der bisherigen Verwendung von Kalkmilch soll das neue Verfahren den Vorteil haben, daß die Phenole und die geringen Mengen Teer nicht mit gebunden werden, wodurch man ein reines Calciumacetat gewinnt.

Monochloressigester stellt das Konsortium für elektrochemische Industrie³⁷⁾

³¹⁾ D. R. P. 212 641; diese Z. 22, 2011 (1909).

³²⁾ Engl. P. 3428; Chem.-Ztg. 33, Rep. 334 (1909).

³³⁾ Franz. P. 393 526; Chem.-Ztg. 33, Rep. (1909).

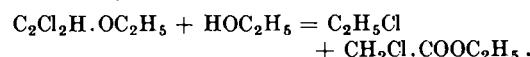
³⁴⁾ D. R. P. 209 418; diese Z. 22, 1082 (1909).

³⁵⁾ Chem.-Ztg. 33, 248 (1909).

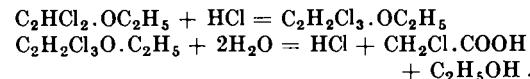
³⁶⁾ D. R. P. 214 558; diese Z. 22, 2346 (1909).

³⁷⁾ D. R. P. 212 592; diese Z. 22, 2011 (1909).

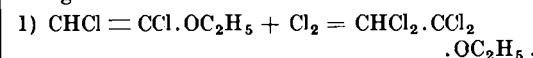
aus dem Dichlorvinyläther durch Zersetzen mit Alkohol oder Wasser her. Die Reaktion mit Alkohol ist ganz allgemein ausführbar. Sie tritt bei Abwesenheit von Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, bei Gegenwart von Wasser ist Erwärmung zweckmäßig. Die Umsetzung verläuft quantitativ nach dem Schema:



Wendet man statt des Alkohols Wasser im Überschuß an, so gelangt man direkt zur Chloressigsäure, welche durch Verdunsten des Wassers rein gewonnen wird³⁸⁾. Vorteilhaft ist es, an Stelle des Wassers Salzsäurelösung zu verwenden, da die Reaktion so dann ohne äußere Wärmezufuhr vor sich geht³⁹⁾.



Dihalogenacetylchlorid und Dihalogenessigsäure stellen Tompkins & The Clayton Aniline Comp.⁴⁰⁾ aus dem Dichlorvinyläther durch weiteres Einleiten von Chlor und Zersetzung des gebildeten Tetrachloräthers her.



Die Zersetzung des Calciumlactates mit Schwefelsäure bewirkt die Firma Boehringer & Sohn⁴¹⁾ dadurch, daß dem Calciumlactat konz. Milchsäure zugesetzt wird. Das Verfahren hat gegenüber den bisherigen Methoden den Vorteil, daß die Verluste an Milchsäure geringer sind. — Glykolsäure gewinnt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt⁴²⁾ durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure unter Verwendung von Schwefelsäure oder besser Salzsäure⁴³⁾. Letztere hat den Vorteil, daß man die Reaktionslösung nur einzudampfen braucht, ohne daß Zersetzung eintritt.

Dieselben Gesichtspunkte, die bei der Zersetzung des Natriumformiates zur Gewinnung des Natriums maßgebend sind, sind natürlich auch maßgebend bei der Zersetzung der Alkalioxalate. Muth⁴⁴⁾ zersetzt die Alkalioxalate in einer Lösung von Tonerdesulfat mit Flußsäure. Er gewinnt auf diese Weise neben der Oxalsäure den wertvollen Kryolith. Man vermeidet hier vollständig die Schwefelsäure und vor allen Dingen die lästige Umwandlung des Alkalioxalates in Calciumoxalat. Die Oxalsäure soll sich direkt in reiner Form abscheiden.

Berry⁴⁵⁾ hat sich folgendes verbesserte Verfahren zur Gewinnung von Weinsäure patentieren lassen. Weinsäurehaltige Rohmaterialien werden mit 50%iger Chlorcalciumlösung und feinst ge-

³⁸⁾ D. R. P. 209 268; diese Z. 22, 987 (1909).

³⁹⁾ D. R. P. 210 502; diese Z. 22, 1423 (1909).

⁴⁰⁾ Engl. P. 5401; Chem.-Ztg. 33, Rep. 110 (1909).

⁴¹⁾ Engl. P. 7094; Chem.-Ztg. 33, Rep. 334 (1909).

⁴²⁾ D. R. P. 194 038; diese Z. 22, 215 (1909).

⁴³⁾ D. R. P. 204 787; diese Z. 22, 215 (1909).

⁴⁴⁾ D. R. P. 214 040; diese Z. 22, 2347 (1909).

⁴⁵⁾ Engl. P. 22 029; Chem.-Ztg. 33, Rep. 334 (1909).

pulverter Kreide behandelt, wodurch weinsaurer Kalk entsteht, welcher abgetrennt wird. Die Flüssigkeit enthält die Chloride des Kaliums und Calciums. Letzteres wird durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt und abgesaugt. Die Mutterlauge wird auf Chlorkalium verarbeitet. In dieser Gewinnung des Chlorkaliums als wertvollen Nebenprodukte liegt die Verbesserung des neuen Verfahrens. Die Gewinnung von reinem Kaliumbitartrat aus rohem Weinstein, Weinhefen oder Heferückständen kann nach dem Verfahren von Martinet und Frontiera⁴⁶⁾ ohne Anwendung von Hitze erfolgen. Das Rohmaterial wird in verd. Mineralsäuren gelöst, die filtrierte Lösung durch Behandlung mit Holzkohle oder Ton entfärbt und nach der Neutralisierung mit Kali oder Natronlauge mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid versetzt. Hierdurch werden die häufig in diesen Rohstoffen vorhandenen Metallverbindungen (Eisen, Kupfer, Blei, Magnesium) entfernt. Dann wird filtriert und Kalilauge oder eine Kaliumsalzlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das Kaliumbitartrat scheidet sich rein aus und wird zentrifugiert.

Säurechloride und Anhydride gewinnen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning⁴⁷⁾ aus den Additionsprodukten von schwefliger Säure an die Salze organischer Säuren. Diese Doppelverbindungen sind feste, trockene, voluminöse, weiß bis gelbbraun gefärbte Substanzen von großer Beständigkeit, namentlich bei den Salzen der einbasischen Fettsäuren. Zur Gewinnung der entsprechenden Chloride oder Anhydride mischt man diese Verbindungen mit indifferenten Stoffen, z. B. Sand oder wasserfreien Sulfaten, in einem mit Rührvorrichtung versehenen Kessel und leitet Chlor über die Mischung. Die je nach den angewandten Mengenverhältnissen entstehenden Chloride oder Anhydride werden durch Destillation oder Extraktion gewonnen.

Zur Gewinnung von Benzoësäure oxydieren Barstow & The Dow Chemical Company⁴⁸⁾ die in der Seitenkette chlorierten Homologen des Benzols entweder direkt oder nach Überführung in die entsprechenden Alkohole oder Aldehyde mit einer Lösung von Natriumhypochlorit in Natronlauge oder mit einer Mischung von Chlorkalk und Kalkmilch zu benzoësaurem Natrium. Bei Anwendung von Benzylchlorid läßt man eine aus 1 Teil Benzylchlorid und 3 Teilen Wasser bestehende Emulsion in eine Lösung von 2,25 Teilen Natriumhydrat in 15 Teilen Wasser, die mit 1,2 T. Chlor in der Kälte behandelt ist, fließen und erhitzt das Gemenge auf 95°. Die so gewonnenen Benzoate sollen durch große Reinheit ausgezeichnet sein. Sachsse⁴⁹⁾ erhitzt Toluol mit Salpetersäure unter Druck auf 130—150° und zwar so lange, bis der Druck nicht mehr steigt. Nach dem Erkalten werden die Stickoxydgase abgelassen, kleine Mengen Nitrokörper durch Reduktion zerstört und

schließlich abgezogen und durch Sublimation gereinigt. — Negativ substituierte aromatische Carbonsäuren gewinnt die Badische Anilin- und Soda-fabrik aus den entsprechenden Aldehyden durch Behandeln derselben mit Hypochloriten bei Gegenwart von Alkali. Auf diesem Wege kann man aromatische Carbonsäuren gewinnen, die auf anderem Wege nicht einheitlich zugänglich waren, z. B. m-Nitrobenzoësäure aus dem technisch zugänglichen m-Nitrobenzaldehyd. Außerdem ist die Verwendung von Hypochlorit billiger als die Benutzung von Chromsäure, Permanganat oder Salpetersäure. Zur Gewinnung von Halogenalkyloxycarbonsäuren der aromatischen Reihe behandelt die Chemische Fabrik von Heyden⁵⁰⁾ die Halogenalkyläther der Kresole der allgemeinen Formel



mit solchen Oxydationsmitteln, welche Toluol zu Benzoësäure oxydieren. Ein Verfahren zur Gewinnung von Mellithsäure ist Gegenstand eines Patentes der Read Holliday & Sons Ltd. & O. Silberrad⁵¹⁾. Gemahlene, nicht zu feine Holzkohle wird so lange mit konz. Salpetersäure gekocht, bis die entstandene Lösung eine helle Farbe besitzt. Der Überschuß der Salpetersäure wird bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur abgedampft. Das Verfahren soll gute Ausbeute und ein ziemlich reines Produkt liefern.

V. Cyan-, Nitro- und Amidoverbindungen. Das o-Aminobenzonitril, welches sich in die für die Gewinnung des Thioindigos wichtige o-Cyanphenylthioglykolsäure überführen läßt, stellen Kalle & Co.⁵²⁾ durch Reduktion von o-Nitrobenzonitril mit Eisen und Essigsäure oder Salzsäure her, wobei aber scharf darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht wesentlich über 71° steigt, da sonst zu leicht Verseifung eintritt. Bei Einhaltung dieser Temperaturgrenze verläuft die Reaktion ganz glatt. — Unter Benutzung von Kupfersalzen als Kontaktmitteln läßt sich im Chlorbenzol das Chlor direkt durch die Aminogruppe ersetzen. So gewinnt man nach dem Verfahren der A.-G. für Anilinfabrikation⁵³⁾ Anilin in einer Ausbeute von 80%, wenn man 200 Teile Chlorbenzol mit 600 Teilen 25%iger wässriger Ammoniaklösung und 25 Teilen Kupfersulfat auf etwa 180—200° erhitzt. Natriumverbindungen des Anilins werden neuerdings auf verschiedene Weise gewonnen. Es handelt sich bei diesem Verfahren immer darum, die an sich träge verlaufende Einwirkung des Natriums auf Anilin zu beschleunigen und technisch brauchbar zu machen. Die Baseler Chemische Fabrik⁵⁴⁾ erreicht dieses Ziel durch gleichzeitige Anwendung von Ätznatron oder Ätzkali. Man schmilzt das Ätznatron, erhitzt auf 200°, trägt dann das metallische Natrium ein und läßt nun langsam Anilin zufließen. Ähnlich verfährt

⁴⁶⁾ Ver. St. Amer. 919 049; Chem.-Ztg. 33, Rep. 289 (1909).

⁴⁷⁾ D. R. P. 210 805; diese Z. 22, 1515 (1909).

⁴⁸⁾ Ver. St. Amer. P. 939 584, 939 940 und 939 941; Chem.-Ztg. 33, Rep. 647 (1909).

⁴⁹⁾ D. R. P. 216 091; diese Z. 23, 182 (1910).

⁵⁰⁾ D. R. P. 213 593; diese Z. 22, 2051 (1909).

⁵¹⁾ D. R. P. 214 252; diese Z. 22, 2348 (1909).

⁵²⁾ D. R. P. 212 207; diese Z. 22, 2051 (1909).

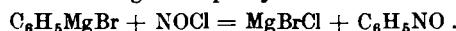
⁵³⁾ D. R. P. 204 951; diese Z. 22, 215 (1909).

⁵⁴⁾ D. R. P. 205 493; Chem.-Ztg. 33, Rep. 111 (1909).

H. Belard⁶⁵⁾. Er benutzt wasserhaltiges, rohes Anilin und metallisches Natrium. Die Einwirkung geht lebhaft vor sich, da sich intermediär Ätnatron bildet. Die Reaktion verläuft jedoch auch mit völlig trockenen Basen, wenn man aktivierend wirkende Metallegierungen, wie Zinn-Natrium, Quecksilber-Natrium oder Magnesium-Natrium anwendet. Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler⁶⁶⁾ nimmt die Umsetzung in Gegenwart von Schwermetallen, deren Oxyden oder Salzen vor, wie Kupfer, Kupferoxyd, Nickeloxyd usw. Die Natriumarylimide sind harte, poröse, sehr hygroskopische Verbindungen.

Nach demselben Verfahren, nach dem die A.-G. für Anilinfabrikation aus Chlorbenzyl Anilin gewinnt, stellt sie auch aus p-Chlorphenol das p-Aminophenol⁶⁷⁾ oder bei Verwendung primärer Amine die alkylierten p-Aminophenole⁶⁸⁾ her. Aromatisch-alkylierte p-Aminophenolverbindungen können nach dem Patent der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering⁶⁹⁾ durch Reduktion der Kondensationsprodukte aus aromatischen Aldehyden und p-Aminophenol mittels Alkalihydroxyd und Zinkstaub gewonnen werden. Die Methoden zur Gewinnung von reinem α -Naphthylamin durch Abspaltung der Sulfogruppe aus reiner α -Naphthylaminsulfosäure oder durch mehrmaliges Umlustrallisieren der Base aus Ligroin sind sehr umständlich und teuer. Die chemische Fabrik Weiler ter Meer⁷⁰⁾ hat ein neues Verfahren aufgefunden. Technisches α -Naphthylamin wird mit einer geringen Menge Xylool bis zum Eintreten einer homogenen Mischung erwärmt und aus der erkalteten Schmelze der größte Teil des reinen α -Naphthylamins durch Abschleudern von dem im Lösungsmittel befindlichen β -Naphthylamin gewonnen. p-Amino-p'-oxydiphenylamin entsteht nach den Angaben der A.-G. für Anilinfabrikation⁷¹⁾ in guter Ausbeute, wenn man p-Phenyldiamin mit Phenol in Gegenwart von Kupfersalzen mittels Hypochlorit oxydiert und das entstandene Indophenol in die Leukovertbindung überführt.

p-Nitrosomethyläthylamin hat Cain⁷²⁾ durch Behandeln des Methoxyläthylanilins mit salpetriger Säure gewonnen und daraus auch das analoge Methylenblau dargestellt. Oddo⁷³⁾ stellt das Nitrobenzol durch einfaches Umsetzen von Nitrosylchlorid mit Magnesiumphenyl her.



Steinkopf und Kirchhoff⁷⁴⁾ haben die Preibisch-Kolbesche Methode zur Darstellung von Nitromethan so verbessert, daß die Ausbeute nunmehr 50% der Theorie beträgt. An Stelle des Kaliumnitrits verwenden sie Natriumnitrit, welches, abgesehen von der größeren Billigkeit, den Vorzug hat, daß sich fast gar keine Blau-

säure bildet, und daß die Reaktion bei weitem nicht mit der Plötzlichkeit wie bei der Benutzung der Kaliumsalze einsetzt, sondern gleichmäßig und ruhig verläuft. Infolge dieser Verbesserung in der Herstellungsmethode ist der Preis von 190 M auf 70 M für ein Kilo gefallen. — Zur Darstellung von Tetranitromethan aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäureanhydrid läßt Schenk⁷⁵⁾ zu einer Auflösung von Stickstoffpentoxyd in starker Salpetersäure, welche mit Phosphorsäureanhydrid versetzt ist, bei einer Temperatur von 40° Essigsäureanhydrid in kleinen Portionen zufüßen. Die Reaktion verläuft ganz ruhig und das Tetranitromethan entsteht in guter Ausbeute. Von Vorteil ist es, als Verdünnungsmittel Stickstofftetroxyd N_2O_4 zu verwenden⁷⁶⁾.

Ein allgemeineres Verfahren zur Gewinnung von aromatischen Nitroverbindungen hat die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G.⁷⁷⁾ ausgearbeitet. Das Verfahren besteht darin, daß man aromatische Kohlenwasserstoffe dampfförmig und in Mischung mit Luft über die aus Stickoxyden und schwach basischen Metalloxyden, insbesondere Zink- oder Kupferoxyd, gebildeten Verbindungen in der Hitze leitet. Die durch die Absorption von Stickoxyden durch Zinkoxyd oder Kupferoxyd erhaltenen Verbindungen spalten bei höherer Temperatur diese Oxyde wieder ab und können daher direkt an Stelle von Salpetersäure zur Nitrierung benutzt werden. Man füllt z. B. das aus Stickoxyd und basischem Zinkoxyd gebildete Salz in eine eiserne Röhre, erhitzt langsam auf 290° und leitet mit Luft gemischte Benzoldämpfe durch das Rohr. Die Bildung von Nitrobenzol beginnt bei 300° und geht bei 350° gut vor sich. Vorausgesetzt, daß die Ausbeute, wie angegeben, quantitativ ist, hat das Verfahren manche Vorteile. Die Sachcharin fabrik A.-G. vorm. Fahlb erg, List & Co⁷⁸⁾ stellt Nitrobenzol her durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ein Gemenge von Natriumsalpeter und Benzol. Nebenbei entsteht Bisulfat, welches sich in dem frei werdenden Wasser auflöst. Dieses Bisulfat wird von dem Rohnitrobenzol abgelassen und dieses auf Handelsware verarbeitet. 100 kg Benzol sollen so 150—154 kg Nitrobenzol liefern. — Aus einem Gemenge von 120 g Benzol mit 20 g Quecksilber und 270 g flüssigem Stickstoffdioxyd oder 350 g Salpetersäureanhydrid stellen Wolffenstein und Boeters⁷⁹⁾ Dinitrophenol her. Es genügt, dieses Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen zu lassen. — Das technisch wichtige o-Nitrop-kresol ist bisher nur aus 1 Methyl-2-nitro-4-aminobenzol durch Verkochen der Diazoverbindung herstellbar gewesen, und zwar in technisch ungenügender Menge. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning⁸⁰⁾ haben nun einen neuen Weg zur Gewinnung dieser Verbindung gefunden. Sie lassen auf p-Kresolcarbonat nitrie-

⁶⁵⁾ D. R. P. 207 981; diese Z. 22, 690 (1909).

⁶⁶⁾ D. R. P. 215 339; diese Z. 22, 2349 (1909).

⁶⁷⁾ D. R. P. 215 415; diese Z. 22, 313 (1909).

⁶⁸⁾ D. R. P. 515 416; diese Z. 22, 313 (1909).

⁶⁹⁾ D. R. P. 211 869; diese Z. 22, 1696 (1909).

⁷⁰⁾ D. R. P. 205 076; diese Z. 22, 216 (1909).

⁷¹⁾ D. R. P. 204 596; diese Z. 22, 215 (1909).

⁷²⁾ Chem.-Ztg. 33, 623 (1909).

⁷³⁾ Gaz. chim. ital. 39 I, 659.

⁷⁴⁾ Berl. Berichte 42, 3438 (1909).

⁷⁵⁾ D. R. P. 211 198; diese Z. 22, 1561 (1909).

⁷⁶⁾ D. R. P. 211 199; diese Z. 22, 1562 (1909).

⁷⁷⁾ D. R. P. 207 170; diese Z. 22, 601 (1909).

⁷⁸⁾ Franz. P. 401 679; Chem.-Ztg. 33, Rep. 547 (1909).

⁷⁹⁾ D. R. P. 217 045; Chem.-Ztg. 33, Rep. 547 (1909).

⁸⁰⁾ D. R. P. 206 638; diese Z. 22, 602 (1909).

rende Mittel einwirken und verseifen das so erhaltene o-Nitro-p-kresolcarbonat. — o-Nitrobenzonitril oder dessen Verseifungsprodukt, das o-Nitrobenzamid, gewinnen Kalle & Co.⁷¹⁾ durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldoxin mit schwach alkalisch wirkenden Mitteln. Die direkte Gewinnung von p-Nitrobenzylalkohol aus p-Nitrotoluol, die bisher nicht möglich war, ist Dieffenbach⁷²⁾ gelungen, und zwar durch Behandlung von p-Nitrotoluol mit Bleisuperoxyd und konz. Schwefelsäure. 2-Chlor-3-nitrotoluol gewinnt Holleman⁷³⁾ aus dem 3-Nitro-2-toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor.

Das Dinitrat des Glycerins konnte bisher nicht in krystallinischer Form erhalten werden, trotzdem seine Mittelstellung zwischen Mononitro- und Trinitroglycerin eine solche Form vermuten ließ. Claesse⁷⁴⁾ hat nun die Beobachtung gemacht, daß Dinitroglycerin, welches kurze Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, unter bestimmten Bedingungen zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, die aus Prismen vom Schmelzpunkt 25° erstarrt. Die einmal erstarrte Masse läßt sich nun leicht aus Wasser und Alkohol umkrystallisieren. Das Produkt besitzt die Zusammensetzung



Bei dem Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Kry stallwasser und gehen in reines flüssiges Dinitroglycerin über.

Während die direkte Diazotierung der p-Phenyldiamine nicht gelingt, kann man nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁷⁵⁾ durch Diazotierung des Acetyl-p-phenyldiamins zum Ziele kommen. Die Acetylgruppe wird durch Erwärmen der Acetyl-diazoverbindung mit Mineralsäuren bei Temperaturen unter 100° glatt abgespalten, ohne daß nennenswerte Zersetzung der Diazoverbindungen eintreten. Azoxy- und Azobenzol läßt sich nach Angaben derselben Firma⁷⁶⁾ aus Nitro- und Azoxybenzol durch Reduktion mit Kohle und Alkalien gewinnen. Die Reaktion soll glatt und einfach verlaufen.

Rogert & Jouard⁷⁷⁾ haben die 3-Amino-o-phthalsäure aus der 3-Nitro-o-phthalsäure durch einfache Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Salzsäure erhält man die Säure in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Zur Gewinnung der 4-Amino-2-nitrobenzoësäure gehen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning⁷⁸⁾ von der 2,4-Dinitrobenzoësäure aus, die mit Schwefelalkali in Abwesenheit von Alkalien behandelt wird. Gerade diese Abwesenheit von Alkalien ist wesentlich, weil sonst entweder die beiden möglichen Nitroaminosäuren oder sonstige Nebenprodukte entstehen.

⁷¹⁾ D. R. P. 204 477; diese Z. 22, 175 (1909).

⁷²⁾ D. R. P. 214 949; diese Z. 22, 2349 (1909).

⁷³⁾ Recueil. trav. chim. Pays-Bas 27, 455 (1908).

⁷⁴⁾ D. R. P. 210 990; Chem.-Ztg. 33, Rep. 362 (1909).

⁷⁵⁾ D. R. P. 205 037; diese Z. 22, 216 (1909).

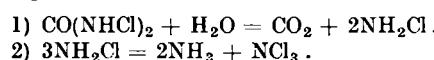
⁷⁶⁾ D. R. P. 210 806; diese Z. 22, 1516 (1909).

⁷⁷⁾ J. chem. soc. 31, 483 (1909).

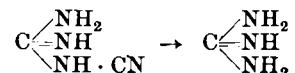
⁷⁸⁾ D. R. P. 204 884; diese Z. 22, 215 (1909).

Ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Cyanursäure beschreibt Walter⁷⁹⁾. Man erhitzt Harnstoff mit völlig entwässertem Chlorzink im Ölbad auf etwa 220° und versetzt die erkaltete Schmelze mit Salzsäure. Man erhält ein Krystallmehl, welches beim Umkrystallisieren aus Wasser reine Cyansäure liefert, und zwar in einer Ausbeute von 62% der Theorie.

Dichlorcarbamid Cl.NH.CO.NH.Cl erhält Chatraway⁸⁰⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Harnstoff. Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn man die entstehende Salzsäure durch Zinkoxyd entfernt. Die Verbindung schmilzt bei 83° unter teilweiser Abspaltung von Chlorstickstoff. Bei schneller Überschreitung des Schmelzpunktes tritt heftige Explosion ein. Durch Wasser treten die durch folgende Gleichungen veranschaulichten Zersetzung ein:

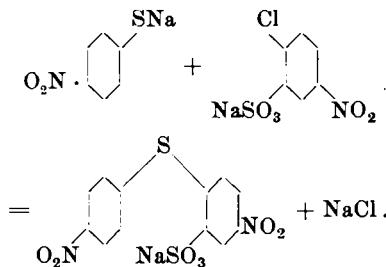


Ulpiani⁸¹⁾ hat einen einfachen Weg gefunden zur Darstellung von Guanidin durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Königswasser. Die Abspaltung des Cyanradikals durch Oxydation ist bekannt und zur Überführung des Dicyandiamids in Guanidin schon vorgeschlagen worden:



Alle bisherigen Methoden waren jedoch wegen schlechter Ausbeute industriell nicht durchführbar, während das neue Verfahren eine quantitative Umsetzung gibt.

VI. Schwefelverbindungen. Durch die Entdeckung des Thioindigos haben die Schwefelverbindungen für die Farbenindustrie erhöhte Bedeutung gewonnen. Zur Darstellung einer Sulfosäure des Thioanilins bringt die A.-G. für Anilinfabrikation⁸²⁾ p-Nitrothiophenol in alkalischer Lösung mit p-Chlornitrobenzolsulfosäure zur Reaktion. Die Umsetzung vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Ist die Umsetzung vollendet, so reduziert man mit Zink oder Eisen und fällt aus der filtrierten Lösung mit Salzsäure die Thioanilinsulfosäure als graues, krystallinisches Pulver aus. Ein neues Thiosalicylsäurererivat stellt die Badische Anilin- und Soda-fabrik⁸³⁾ her durch Einwirkung von Trichloräthylen auf die Salze der Thiosalicyl-

⁷⁹⁾ J. prakt. Chem. 76, 126 (1909).

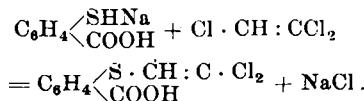
⁸⁰⁾ Diese Z. 22, 987 (1909).

⁸¹⁾ D. R. P. 209 431; diese Z. 22, 1083 (1909).

⁸²⁾ D. R. P. 210 564; diese Z. 22, 1426 (1909).

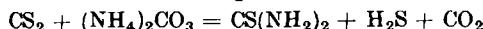
⁸³⁾ D. R. P. 210 644; diese Z. 22, 1424 (1909).

säure, oder auf die bei der Darstellung der Thiosalicylsäure entstehenden Zwischenprodukte. Die Umsetzung, bei der sich die ω -Dihalogenvinylthiosalicylsäure bildet, verläuft nach der Gleichung:



Um die Isolierung der luftempfindlichen Thiosalicylsäure zu vermeiden, lassen die Höchster Farbwerke⁸⁴⁾ alkylierende Mittel in Gegenwart von Alkalien entweder auf den o-Xanthogensäureester der Benzoësäure oder auf die durch Einwirkung eines Xanthogenats auf o-Diazobenzoësäure erhaltene Lösung einwirken. Bei letzterer Arbeitsweise gelangt man in einer Operation von der Anthranilsäure zu dem Thiosalicylsäureester. — Zur Gewinnung von Mercaptanen der Anthrachinonreihe behandeln die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁸⁵⁾ die Rhodanide der Anthrachinonreihe mit Alkalien. Die üblichen Verfahren, nämlich Erhitzen der Rhodanide mit Salzsäure, versagen bei den Rhodaniden der Anthrachinonreihe.

Organische Dithiosäuren R.CS.SH sind bisher nur durch Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Schwefelkohlenstoff dargestellt worden. Abgesehen davon, daß diese Methode zu teuer und zur technischen Herstellung nicht geeignet ist, kann man manche Produkte nicht nach dieser Methode gewinnen. Bloch und Höhn⁸⁶⁾ haben nun gefunden, daß man die Dithiosäuren leicht gewinnen kann, wenn man Wasserstoffper sulfide auf Aldehyde in Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Thioformamid HCS.NH₂, wird nach Willstätter & Wirth⁸⁷⁾ durch Umsetzung des Formamids mit Schwefelphosphor gewonnen. Aus dem Reaktionsgemische zieht man es mit Äther aus. Thioformamid ist leicht zersetztlich in Blausäure und Schwefelwasserstoff. Eine neue Methode zur Gewinnung von Thioharnstoff führt von Inyhillen⁸⁸⁾ her. Läßt man Schwefelkohlenstoff auf Ammoniumcarbonat in geschlossenen Gefäßen bei 160° einwirken, so erhält man nach der Gleichung:



Thioharnstoff in fast quantitativer Ausbeute. Nimmt man die Umsetzung in Gegenwart von Alkohol vor, so bildet sich Ammoniumrhodanat.

Eine neue Methode zur Sulfurierung organischer Produkte von Thümmel⁸⁹⁾ besteht darin, daß man Vanadinsalze als Katalysatoren zur Beschleunigung des Sulfurierungsprozesses zusetzt. Bei gleicher Temperatur wird die Reaktionszeit verkürzt, und die Ausbeute erhöht. Die A.-G. für Anilinfabrikation⁹⁰⁾ hat ihr bekanntes Verfahren zur Gewinnung von Amidoverbindungen aus den entsprechenden Chlorverbindungen auch auf die

⁸⁴⁾ D. R. P. 211 679; diese Z. 22, 1688 (1909).
⁸⁵⁾ D. R. P. 208 640; diese Z. 22, 989 (1909).
⁸⁶⁾ D. R. P. 214 888; Chem.-Ztg. 33, Rep. 618 (1909).

⁸⁷⁾ Berl. Berichte 42, 1908 (1909).

⁸⁸⁾ Gaz. chim. ital. 39, I, 634 (1909).

⁸⁹⁾ D. R. P. 214 156; diese Z. 22, 2346 (1909).

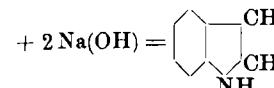
⁹⁰⁾ D. R. P. 205 150; diese Z. 22, 313 (1909).

Sulfanilsäure ausgedehnt. Erhitzt man Chlorbenzolsulfosäure mit Ammoniak unter Zusatz von Kupferchlorür, so gewinnt man in einer Ausbeute von 80% Sulfanilsäure. Hoffmann-La-Roche & C. o.⁹¹⁾ gehen zur Gewinnung der 1, 2, 5-Guajacolsulfosäure über die Acidylguajacole, die mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln sulfuriert werden.

Während man die meisten organischen Sulfo säurechloride mit Hilfe von Chlorsulfosäure darstellen kann, war man beim Benzol auf die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit benzolsulfo saurem Natrium angewiesen. Pummerer⁹²⁾ hat nun die Einwirkung von Benzol auf Chlorsulfosäure näher verfolgt. Die besten Ausbeuten an Benzolsulfosäurechlorid, nämlich 70,2% der Theorie, erhält man bei 20ständiger Einwirkung bei 15—20°.

VII. Verschiedenes. Zur Gewinnung der Rhodanide der Anthrachinonreihe verkochen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁹³⁾ die Diazorhodanide der Anthrachinonreihe. Die Rhodanide gehen bekanntlich bei der Reduktion in Mercaptane über. Halogenanthrachinone stellt dieselbe Firma⁹⁴⁾ aus den Anthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von Halogenen her. Merkwürdigweise findet dann ein Austausch der Sulfosäuregruppe gegen Halogen statt. Es wird aber nur eine Sulfogruppe ausgetauscht. Die Anthrachinondisulfosäure liefert beim Chlorieren Monohalogen-anthrachinonmonosulfosäure⁹⁵⁾. Aminoanthrachinone lassen sich nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda fabrik⁹⁶⁾ leicht und glatt acetylieren, wenn man sie in Gegenwart von konz. oder rauchender Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder essigsauren Salzen behandelt. Die Reaktion ist allgemein anwendbar und erfordert wesentlich geringere Mengen des Acetylierungsmittels als bei Abwesenheit von Schwefelsäure.

Zur Darstellung von Indol, welches als Ingredienz für Jasminparfüm verwendet werden soll, geht Weermann⁹⁷⁾ von dem o-Nitrozimtsäureamid aus, das durch eine alkalische Hypochloritlösung in o-Nitrostyrylaminooameisensäureester übergeführt wird. Reduktion mit Eisen führt zu einer Aminoverbindung, die mit Alkali Indol liefert:



Das leicht lösliche Antimoncalciumlactat, welches als Beizmittel in der Färberei eine große Rolle spielt, gewinnen die Chemischen Werke Schuster & Wilhelm A.-G.⁹⁸⁾ aus Fluor-

⁹¹⁾ D. R. P. 212 389; diese Z. 22, 1808 (1909).

⁹²⁾ Berl. Berichte 42, 1802, 2274 (1909).

⁹³⁾ D. R. P. 206 054; diese Z. 22, 369 (1909).

⁹⁴⁾ D. R. P. 205 195; diese Z. 22, 314 (1909).

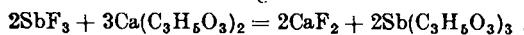
⁹⁵⁾ D. R. P. 205 913; diese Z. 22, 369 (1909).

⁹⁶⁾ D. R. P. 211 958; Chem.-Ztg. 33, Rep. 483 (1909).

⁹⁷⁾ D. R. P. 213 713; Chem.-Ztg. 33, Rep. 608 (1909).

⁹⁸⁾ D. R. P. 216 158; diese Z. 22, 2439 (1909).

antimonlösungen und neutralen gipshaltigen Lösungen von Calciumlactat. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Das nach diesem Verfahren gewonnene Salz hat die Zusammensetzung $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot \text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ und ist glatt ohne Zusatz von Milchsäure und Lactaten in Wasser löslich.

[A. 43.]

Die Zusätze für die Wasserreinigung.

Von Dr. FRANZ HUNDESHAGEN in Stuttgart.

(Eingeg. d. 21./2. 1910.)

Unter obiger Überschrift hat Dr. P. Drawe in dieser Z. 23, 52 (1910) eine Mitteilung gebracht, in welcher er, wie es schon J. Pfeifer 1902 getan, auf die Wichtigkeit der abgekürzten Bestimmungsmethoden für die Ermittlung der Zusätze bei der Wasserreinigung hinweist und sogar, über das Urteil Pfeifers hinausgehend, die Behauptung aufstellt, daß solche Methoden mehr leisten können, als die Berechnung der Zusätze aus der Analyse, und daher gar nicht entbehrt werden können. Es liegt mir fern, den praktischen Wert der abgekürzten, direkten Methoden zur Bestimmung der Zusätze irgendwie in Zweifel ziehen zu wollen; auch erkenne ich gern an, daß die von Drawe in seiner Mitteilung empfohlene Ausführungsweise des bekannten Verfahrens, über das ich mich vor kurzem an anderer Stelle¹⁾ kritisch geäußert habe, sehr zweckmäßig und genügend zuverlässig ist. Doch kann ich nicht umhin, meine schon bei verschiedenen Gelegenheiten geoffenbarte Meinung, daß die Berechnung der Zusätze aus der Wasseranalyse, sofern Berechnung und Analyse auf rationeller, einwandfreier Grundlage beruhen, jedenfalls in der großen Mehrzahl der Fälle den Vorzug vor jedem anderen Verfahren verdient, auch hier aufrecht zu erhalten und kurz zu begründen.

In jedem verständig und umsichtig geleiteten Betriebe ist es selbstverständlich, daß von Zeit zu Zeit Analysen des Gebrauchswassers ausgeführt werden. Ebenso ist es selbstverständlich, oder sollte es doch sein, daß, ehe für einen Betrieb eine Wasserreinigungsanlage entworfen und aufgestellt wird, das Gebrauchswasser einmal oder besser zu wiederholten Malen einer sachgemäßen chemischen Untersuchung unterzogen wird, weil ja von deren Ausfall Umfang und Bauart der Wasserreinigungsapparatur wesentlich mit bestimmt werden. So ist es auch selbstverständlich, daß die vorliegenden Analysen des Wassers im einzelnen Falle als Grundlage für die Wahl und genauere Bestimmung des rationalsten Reinigungsverfahrens zu dienen haben. Über die Anforderungen, die an solche Analysen zu stellen sind, über eine Vereinfachung und Präzisierung der Untersuchungsmethoden und über die rechnerische Verwertung der Analysenzahlen habe ich vor einigen Jahren in einer Abhandlung: „Vorschläge zu einer praktischeren Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationale Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die tech-

nische Reinigung der Betriebswässer“²⁾, das Wichtigste niedergelegt. Natürlich kann in Fällen, wo nicht ausreichende analytische Grundlagen zur Verfügung stehen, an Stelle der raschen und sicheren Berechnung auch das direkte Verfahren der Bestimmung der Zusätze Platz greifen, und im übrigen wird es auch zur Kontrolle und Bestätigung der errechneten Zusatzmengen, wie auch zur Überwachung des Reinigungsbetriebes immerhin gute Dienste leisten können.

Das auf richtiger Grundlage errechnete Resultat deckt sich nach meinen Erfahrungen, unter Berücksichtigung der zur Unterstützung und Vollendung der Reaktionen über die theoretischen Zusatzmengen hinaus anzuwendenden kleinen Überschüsse der Füllungsmittel (vgl. hierzu meine Ausführungen in Z. f. öffentl. Chem. 1907, 468, Sonderabdruck S. 12, und Chem.-Ztg. 1909, 902), praktisch genügend mit den aus dem empirischen Versuch — richtige Ausführung vorausgesetzt — sich ergebenden Zusätzen. Natürlich kann es sich im einen Falle ebenso wenig wie im anderen um absolut gültige, ein für allemal feststehende Werte handeln, vielmehr handelt es sich um Näherungswerte, die nur für die rationelle Einleitung des Reinigungsbetriebes Geltung haben, weiterhin aber, entsprechend den unvermeidlichen fortwährenden Änderungen in der Beschaffenheit des Rohwassers, nach Maßgabe der laufenden Kontrolle des Reinigungsbetriebes einer stetigen Schwankung unterliegen. Wie ich in meiner oben genannten Abhandlung: „Vorschläge . . .“ S. 475, Sonderabdruck S. 19, Fußnote²⁾ ausgeführt habe, kann übrigens in gewissen Grenzfällen sogar ein Wechsel von einem Reinigungsverfahren zu einem anderen erforderlich werden. Gerade solchen Verhältnissen gegenüber ist die bei der Berechnungsmethode notwendig vorauszusetzende Kenntnis der Zusammensetzung eines Wassers als besonderer Vorteil zu betrachten, während mir der Vorteil, bei dem empirischen Verfahren von dieser Kenntnis unabhängig zu sein, doch sehr fragwürdig und trügerisch erscheint.

Drawe selbst will deshalb keineswegs auf die Analyse des Rohwassers verzichten. Wenn nun aber schon einmal die Analyse vorliegt, so wird man sich doch den großen Vorteil, in wenigen Minuten das zweckmäßigste Reinigungsverfahren rechnerisch mit aller nötigen Schärfe feststellen zu können, nicht dem auf immerhin umständlicherem Wege zu wesentlich dem gleichen Ergebnisse führenden direkten Versuch zuliebe entgehen lassen. Dazu kommt noch, daß der empirische Versuch nach dem Schema des Kalk-Sodaverfahrens unmittelbar immer nur eine Lösung des Problems geben kann, andere Möglichkeiten aber, wie der Ersatz von Kalk und Natriumcarbonat durch Kalk und Natriumhydrat oder durch Natriumhydrat und Natriumcarbonat, Abänderungen, die unter Umständen praktische Vorteile besitzen, aus dem Ergebnis des empirischen Versuchs, sofern man überhaupt daran denkt, nur auf dem Wege einer umständlichen Umrechnung abgeleitet werden können. Demgegenüber zeichnen sich die Berechnungsformeln, jedenfalls in der systematischen Durcharbeitung und Anord-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1909, 901 ff.

²⁾ Z. öff. Chem. 1907, 457 ff. Sonderabdruck im Verlage von Gustav Fock, G. m. b. H., Leipzig.