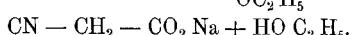
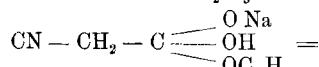
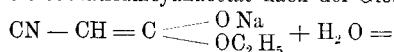


und $\text{CN} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{O Na})\text{OC}_2\text{H}_5$. Löst man die erstere dieser Verbindungen in Wasser, so ist die Lösung nicht alkalisch und beim Eindampfen in vacuo bleibt Natriumcyanacetat nach der Gleichung



Die zweite Verbindung verhält sich ähnlich.

J. F. Thorpe und W. J. Young lesen über $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Tetramethylglutarsäuren; F. H. Howles, J. F. Thorpe und W. Udall über β -Isopropylglutarsäure und die cis- und trans-Methylisopropylglutarsäuren; W. J. Pope und S. J. Peachey über die Racemisation von optisch activen Zinnverbindungen und Dextromethyläthylpropylzinn-dextrobromo-camphorsulfonat; H. L. Snape über racemische und optisch active Formen von Isoamarin.

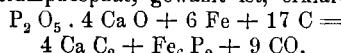
A. F.

Patentbericht.

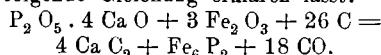
Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken. (No. 111 639. Vom 2. Februar 1898 ab. A. Wieczorek in Berlin.)

Wird ein in zweckmässigem Mengenverhältniss gebildetes Gemisch von Kohle und phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken, etwa von Thomasschlacke, im elektrischen Ofen erhitzt, so wird der Phosphor in statu nascendi von dem Metall (Fe, Mn) als Phosphin gebunden. Die Reaction lässt sich für Eisenphosphin durch folgende Gleichung, welche für den Hauptbestandtheil der Thomasschlacke, Tetracalciumphosphat, gewählt ist, erklären:



Selbstverständlich entsteht auch Metallphosphin, wenn statt des Metalles die Oxyde des mit Phosphor zu verbindenden Metalles im Bade zugegen sind, was sich für Fe_2O_3 statt Fe im vorigen Beispiel durch folgende Gleichung erklären lässt:



Das Verfahren gestattet die Einführung flüssiger Schlacke, wie sie im Hüttenbetrieb absfällt. Das Metallphosphin ist verwerthbar für metallurgische Processe verschiedener Art, insbesondere mag auf die Verwerthbarkeit des Eisenphosphins zum Thomasstahlprocess hingewiesen werden, indem durch den Zusatz desselben phosphorarmes Roheisen convertirfähig gemacht werden kann.

Patentanspruch: Verfahren, Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken herzustellen, dadurch, dass man dieses Material dem Carbidbildungsprocess unterwirft, derart, dass bei der Umwandlung der mit dem Phosphor vereinigten Erdmetallbasen in Carbid der Phosphor in statu nascendi an das freie bez. reducire Metall tritt.

Darstellung der sauren Phenolester zweibasischer organischer Säuren. (No. 111 297. Vom 28. April 1899 ab. Henry Solomon Wellcome in London.)

Es ist bekannt, dass die Natriumverbindungen von aliphatischen Alkoholen auf Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, die zwei Carboxylgruppen enthalten, leicht einwirken und die Natriumsalze der sauren Alkylester in guter Ausbeute liefern. Doch ist es bisher nicht gelungen, eine ähnliche

Reaction mit den Natriumverbindungen der aromatischen Phenole auszuführen. Dies gelingt aber, wenn man die Reaction in einer neutralen Flüssigkeit ausführt, die vorzugsweise fähig ist, entweder das Natriumsalz oder das Anhydrid, jedoch ganz ohne chemische Einwirkung, aufzulösen. Xylool, Toluol und Benzol eignen sich am besten zu diesem Zweck. Die theoretische Menge des Natriums wird vortheilhaft in Drahtform in die Flüssigkeit eingeführt. Es wird dann das Phenol hinzugesetzt und die Mischung, wenn nötig, erwärmt. Nach Verschwinden des Natriums wird zu der noch heißen, das Natriumsalz des Phenols entweder gelöst oder suspendirt enthaltenden Flüssigkeit das Anhydrid hinzugegeben. Es findet in den meisten Fällen eine Reaction sofort statt, in anderen Fällen kann sie durch kurzes Erwärmen zu Ende gebracht werden. Der Verlauf der Reaction kann durch die folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt werden:



R = Rest einer zweibasischen organischen Säure, X = phenolartiger Rest. Die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten Phenolester finden mit Vortheil Anwendung in der Pharmacie, weil das Phenol leicht abgeschieden und infolge dessen vom Organismus absorbirt wird.

Patentanspruch: Die Darstellung von sauren Phenolestern zweibasischer organischer Säuren durch Einwirkung der Natriumsalze der Phenole auf die Anhydride der Säuren bei Anwesenheit einer neutralen Flüssigkeit, die weder auf das Natriumsalz noch auf das Anhydrid chemische Wirkung ausübt.

Darstellung einer 3-Methylharnsäure. (No. 111 668. Zusatz zum Patente 91 811 vom 22. März 1896. Dr. Emil Fischer in Berlin.)

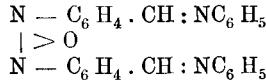
Im Patent 91 811 ist die Darstellung einer Monomethylharnsäure durch Einwirkung von Halogenalkyl auf die wässrig alkalische Lösung der Harnsäure beschrieben. Eine neue, zu obiger Methylharnsäure isomere 3-Methylharnsäure wird erhalten, wenn die im Patent 91 811 gegebenen Bedingungen für die Alkylierung etwas modifiziert werden. Wendet man auf 1 Mol. Harnsäure nicht 2, sondern nur 1 Mol. Alkali bei Gegenwart von Alkaliacetat an, dann wird als Alkylierungsproduct eine Methylharnsäure erhalten, welche, wie aus der

Überführbarkeit in das 3-Methylchlorxanthin hervor geht, das Methyl am Stickstoffatom (3) enthalten muss. Die Säure löst sich in 570 bis 600 Th. siedenden Wassers und krystallisiert scharf mit 1 Mol. Wasser, welches beim längeren Erhitzen auf 120° entweicht. Sie soll als Ausgangsmaterial zur Herstellung chemisch-pharmaceutischer Präparate dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer 3-Methylharnsäure unter Benutzung des durch das Patent 91 811 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man Halogenmethyl auf die Lösung eines sauren harnsauren Ammoniumsalzes bei Gegenwart von Alkaliacetat einwirken lässt.

Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen. (No. 111 384. Zusatz zum Patente 99 542 vom 5. November 1896. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Nach dem Patent 99 542¹⁾) gehen das p-Nitrobenzylanilin sowie dessen Homologe durch Einwirkung von Schwefelalkalien — unter gleichzeitiger Reduction der NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe und Oxydation der Gruppe — NH·CH₂ — zu — N:CH —, in p-Amidobenzyliden-Verbindungen über, welche durch verdünnte Mineralsäuren die bekannte Spaltung in Anilinbasis und p-Amidobenzaldehyd erleiden. Es wurde nun gefunden, dass man ein Zwischenproduct dieser eigenartigen Reaction fassen kann, nämlich das p-Azoxybenzylidenanilin:



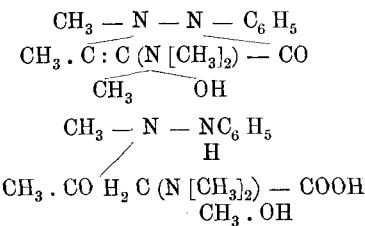
bez. dessen Homologe, wenn man anstatt der im Patent 99 542 genannten Schwefelalkalien ätzende Alkalien — Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd — auf das p-Nitrobenzylanilin bez. dessen Homologe einwirken lässt. Die so gewonnenen Azoxybenzylidenbasen sind wohlcharakterisierte, gut krystallisirende Verbindungen. Sie sollen Verwendung finden zur Darstellung von Farbstoffen der verschiedenen Gruppen, vornehmlich zu Triphenylmethanfarbstoffen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von p-Azoxybenzylidenanilin und dessen Homologen gemäß dem durch Patent 99 542 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man p-Nitrobenzylanilin und dessen Homologe in der Wärme mit Ätzalkalien anstatt mit Schwefelalkalien behandelt. 2. Die besondere Ausführung des durch Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung folgender p-Nitrobenzylbasen: p-Nitrobenzylanilin, p-Nitrobenzyl-o-toluidin, p-Nitrobenzyl-p-toluidin, p-Nitrobenzyl-xylidin.

Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon. (No. 111 724. Vom 16. August 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Es ist bekannt, dass man durch Erhitzen der Salze von quarternären Ammoniumbasen oder auch der entsprechenden Ammoniumhydroxyde für sich zu tertiären Basen gelangt. Ein eigenartiges Ver-

halten zeigt aber das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolonmethylhydroxyd bez. seine Salze. Wenn man diese mit Alkalien erwärmt, findet eine Spaltung der Ammoniumbase statt in Acetylphenylmethylhydrazin und Dimethylglycocol im Sinne der Formel:



Die Salze des genannten Methylhydroxyds zeigen ebenfalls ein überraschendes Verhalten; sie werden schon beim Erhitzen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösungen gespalten, und zwar, indem glatter Zerfall der Ammoniumbase in Methylalkohol und die tertiäre Base stattfindet. Dieses Verhalten ermöglicht, das beim Methyliren des entsprechenden Amidopyrazolons nach dem Verfahren des Patents 90 959 entstehende Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonmethyljodid in die tertiäre Base umzuwandeln.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, darin bestehend, dass man die Salze des 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolonmethylhydroxyds in wässriger oder alkoholischer Lösung erwärmt.

Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler. (No. 111 912. Vom 18. März 1899 ab. Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke-Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co. in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler, dadurch gekennzeichnet, dass man die Massen von freier Schwefelsäure befreit, trocknet, pulvert und derartig erwärmt, dass einerseits die beigemengten organischen Stoffe vollständig oxydiert werden, andererseits aber Bleioxyde entstehen, die noch dieselbe feine Vertheilung aufweisen, wie die verwendeten Rohstoffe. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das in den Massen enthaltene Bleisulfat vor dem Erhitzen durch Digestion mit kohlensauren Alkalien umsetzt.

Klasse 18: Eisenerzeugung.

Gasreinigungsvorrichtung, insbesondere für Hochofengichtgase. (No. 110 547. Vom 13. April 1899 ab. Johann Schmalz in Witkowitz [Mähren].)

Die Vorrichtung, bei welcher Pumpen, deren Ventile etc. sehr bald durch Staub unwirksam werden, gänzlich in Wegfall kommen, besteht (Fig. 2) aus einem Blechkasten *a*, der bis *A-B* mit Wasser gefüllt ist. In diesem Kasten bewegt sich ein Schöpfwerk, dessen Gefässe *b* sich im oberen Theile des Kastens mit Gas füllen. Am höchsten Theile des Blechkastens erfolgt durch Stutzen *c* die Gaszu-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 329.

leitung. Die mit Gas gefüllten Schöpfgefässe werden unter das Wasser gezogen und entleeren sich an der untersten Stelle des Schöpfwerkes. Beim Entleeren strömen die Gase in den mittleren Schacht *d*, der unten offen, sonst aber gegen den Blechkasten vollständig abgeschlossen ist. Die einzelnen Schöpfgefässe sind an ihrer Öffnung zum Theile durch ein Drahtsieb *f* abgeschlossen, durch welches die aufsteigenden Gase treten und vertheilt werden. Die untere Trommel *g* des Schöpfwerkes hat an jeder Speiche Drahtsiebe *h*, welche wieder von dem aufsteigenden Gase durchzogen werden. Oberhalb dieser Trommel sind im Schachte *d* rotirende Trommeln *i* angebracht, die sowohl an den Speichen, als auch am Umfange

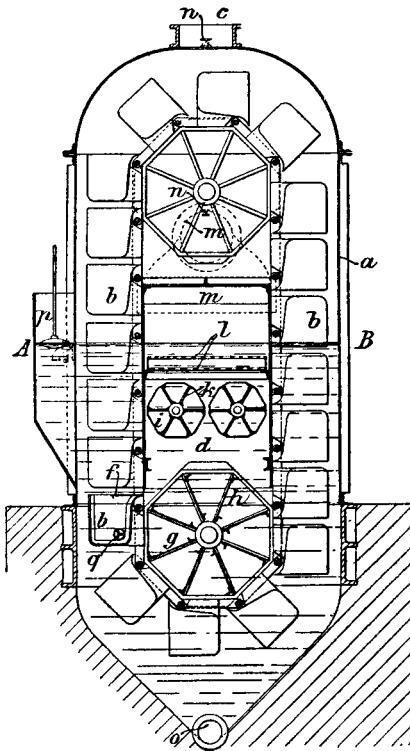


Fig. 2.

mit Drahtsieben *k* belegt sind, um die aufsteigenden Gase wieder in feine Theile zu zertheilen. Oberhalb dieser Trommeln können noch mehrere Drahtsiebe *l* zur weiteren Vertheilung der Gase angeordnet sein. Die auf diese Art durch öfteres Zertheilen innig mit dem Wasser in Berührung gekommenen und dadurch gereinigten Gase sammeln sich über dem Wasserspiegel und treten gereinigt in das Rohr *m*, von wo sie zur Gasglocke geleitet werden können. Bei der Inbetriebsetzung dieses Gasreinigers sind die ersten Gase mit Luft gemengt, man muss daher diese Gase durch Entlüftungshähne *n* in die freie Luft auslassen. An geeigneter Stelle sind Deckel und Schieber angebracht, um die einzelnen Theile reinigen und herausnehmen und den angesammelten Schlamm (bei *o*) ablassen zu können. Ein Schwimmer *p* zeigt den Stand des Wassers im Kasten an. Die Schöpfgefässe haben je ein Ventil *q*, welches sich öffnet, wenn die Gefässe aufsteigen. Durch dieses Ventil

fließt das in den Gefäßen geschöpfte Wasser aus, wodurch erzielt wird, dass das Wasser nicht vom Wasserspiegel *A-B* bis zum höchsten Punkte des Schöpfwerkes gehoben zu werden braucht, und daher auch die Betriebskraft zum Bewegen des Schöpfwerkes vermindert wird.

Patentansprüche: 1. Gasreinigungsvorrichtung insbesondere für Hochofengichtgase, gekennzeichnet durch ein nach Art eines Paternosterwerkes in einem mit einem Zuleitungsröhre (*c*) für das unreine Gas versehenen, zum Theile mit Wasser gefüllten Behälter (*a*) bewegtes Schöpfwerk, dessen Gefässe (*b*) bei ihrer Abwärtsbewegung das Gas unter Wasser bringen und es an der tiefsten Stelle ihrer Bahn infolge Richtungswechsels in einen theilweise mit Wasser gefüllten, unten offenen, oben geschlossenen, mit einem Gasableitungsrohre (*m*) verbundenen Schacht (*d*) zwischen den Schöpfwerkstrommeln austreten lassen, in dem das Gas bei seinem Aufsteigen, durch Siebe zertheilt, in innige Berührung mit dem Wasser gebracht und gereinigt wird. 2. Gasreinigungsvorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung von Ventilen (*q*) im Boden der Schöpfgefässe (*b*), die sich beim Aufsteigen der letzteren selbstthätig öffnen und das in den Gefäßen (*b*) enthaltene Wasser in den Behälter (*a*) zurückfließen lassen.

Klasse 22: Farbstoffe, Firnisse, Lacke.

Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenproducts. (No. 111 683. Vom 9. Juli 1899 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Das bei der Darstellung des Naphtazarins entstehende Zwischenproduct kann nach dem D.R.P. 101 371¹⁾ aus der Naphtazarinschmelze abgeschieden werden, indem man es in eine Leukoverbindung überführt durch Einwirkung von Reduktionsmitteln. Es wurde nun gefunden, dass die Abscheidung des sog. Naphtazarin-Zwischenproducts aus der Naphtazarinschmelze leicht gelingt, indem man die Lösung, die man durch Eingießen der Schmelze in Eiswasser erhält, mit Chlorzink versetzt. Es fällt dann eine Zinkverbindung aus, aus welcher man beim Erwärmen mit Wasser das Naphtazarin-Zwischenproduct zinkfrei in Form dunkelvioletter glänzender Krystallchen erhält. Es ist in Wasser schwer mit blauvioletter Färbung löslich. Das isolirte Zwischenproduct ist werthvoll für die Gewinnung von Farbstoffen. Beispielsweise entsteht ein violettblauer Farbstoff beim Schmelzen mit Schwefelalkalien, ein anderer blauer Farbstoff bei der Einwirkung von Oleum.

Patentanspruch: Verfahren zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenproducts, darin bestehend, dass man die verdünnte Lösung mit Chlorzink versetzt.

Darstellung von braunen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine. (No. 111 789. Vom 14. Juni 1899 ab. Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.)

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 41.

In den D.R.P. 103 861¹⁾ und 104 283²⁾ ist gezeigt, dass werthvolle schwarze Farbstoffe erhalten werden, wenn man unsymmetrische Dinitrooxydialphylamine mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt. Führt man nun auch in den hydroxylhaltigen Alphylrest dieser Ausgangsstoffe Nitrogruppen ein, so verändert sich die Nuance der resultirenden Farbstoffe sehr wesentlich. Diese färben Baumwolle dunkelbraun bis gelbbraun. Polynitroderivate der Oxydialphylamine der erwähnten Constitution lassen sich entweder durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit Nitroamidophenolen oder durch Nitrieren der Condensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolen oder deren Homologen erhalten. Die Überführung dieser Körper in Farbstoffe geschieht in der gleichen Weise, wie dies im D.R.P. 103 861 beschrieben ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe durch Erhitzen des Condensationsproduktes aus Pikraminsäure und Dinitrochlorbenzol, sowie der nitrierten Condensationsprodukte aus p- und m-Amidophenol oder den Amidokresolen ($N H_2 : O H : C H_3 = 1 : 3 : 4 ; 1 : 4 : 5 ; 1 : 2 : 5$) und Dinitrochlorbenzol mit Schwefelalkalien und Schwefel.

Klasse 89: Zucker- und Stärkegewinnung.

Verfahren zur stetigen Scheidung und Saturation von Zuckersaft. (No. 110 229.

Vom 1. März 1899 ab. Jac. Wolff in Brühl b. Köln.

Das Verfahren zum stetigen Scheiden und Saturieren hat den Zweck, Genauigkeit und Sicherheit mit Einfachheit und Billigkeit der Rohsaftreinigung zu verbinden. Es hat den wesentlichen Vorzug, dass bei demselben frischer Saft nicht für sich allein zur Saturation gelangt, sondern immer nur vermischt mit grösseren Mengen eines Saftes, welcher schon soweit saturirt ist, dass er nicht

mehr schäumt. Die ganze Arbeit zwischen Diffusion und Schlammpressen wird einfacher, reinlicher, sicherer und billiger. Leicht überlaufende Messgefässe werden nicht benutzt (Fig. 3).

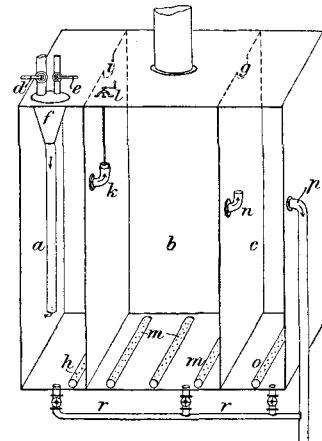


Fig. 3.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur stetigen Scheidung und Saturation von Zuckersaft, dadurch gekennzeichnet, dass von drei oder mehr durch Überlaufstutzen (k n) oder Rohre verbundenen Abtheilungen eines Gefässes die erste Abtheilung (a) zur Scheidung in der Weise dient, dass Saft und Kalkmilch durch ein Trichterrohr (f) stetig zugeführt und durch ein verhältnismässig kleines Saturationsrohr (h) vorwiegend durchmischt werden, dass die eigentliche Saturation hauptsächlich in der zweiten Abtheilung (b) erfolgt, indem diese fortwährend geschiedenen Saft aufnimmt und fertig saturirten Saft abgibt, und dass aus der letzten Abtheilung (c) durch ein Überlaufrohr (p) der saturirte Saft stetig abgeführt wird. 2. Die Benutzung mehrerer nebeneinander gestellter Gefässe an Stelle des einen in Abtheilungen geschiedenen Gefässes.

Bücherbesprechungen.

Dr. Julius Schmidt, Privatdozent an der techn. Hochschule Stuttgart. Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1900.

Das vorliegende Buch hat — wie es in der Vorrede heisst — in erster Linie den Zweck, dem Lernenden das Eindringen in das schwierige Gebiet der Alkaloide zu erleichtern. Demzufolge macht es auch auf Vollständigkeit keinen Anspruch; es werden nur die Alkaloide Coniin, Piperin, Nikotin, Atropin, Cocaïn, Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Papaverin, Narkotin, Hydrastin, Narcein, Berberin, Morphin, Codein, Thebain, Caffein, Theobromin, Theophyllin abgehandelt, und nur diejenigen Arbeiten finden Berücksichtigung, welche für die Ermittlung der Constitution oder die Synthese von besonderer Bedeutung geworden sind. Bei einem Buch, welches

ausschliesslich für den Studirenden bestimmt ist, wird man eine Sichtung und Beschränkung des Materials gewiss billigen. Der Referent hat aber den Eindruck, dass noch einige andere Alkaloide in den Rahmen des Buches hineingepasst hätten, z.B. diejenigen der Granatwurzelrinde, deren Analogie mit den Basen der Tropinreihe in so eingehender Weise von Ciamician und Silber festgestellt worden ist. Für den Studirenden ist das vorliegende Buch recht empfehlenswerth, zumal da das den gleichen Gegenstand behandelnde Werk von Pictet in der deutschen von Wolffenstein besorgten Ausgabe seit 1891 keine neue Auflage erlebt hat. M. Freund.

Dr. Hans Rupe, Privatdozent an der Universität Basel: Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, zugleich als fünften Bandes vierte Gruppe von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1900.

Auf 332 Seiten hat der Verfasser eine dankens-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 574.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1899, 719.