

Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode kann, soweit die Überführung der stickstoffhaltigen organischen Körper durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Ammoniak in Frage kommt, auch für die Zwecke der technischen Ammoniakgewinnung benutzt werden. Es muss nun die Frage entstehen, ob analytische Verfahren, die allgemeiner Anwendung fähig sind, geschützt werden können. Die Folge hiervon würde sein, dass nur diejenigen analytischen Verfahren, welche vollkommen neu sind und die nicht etwa nur Übertragungen sonst bekannter Vorgänge auf die Zwecke der Analyse darstellen, patentfähig sind. Wenn die Überführung von Stickstoffverbindungen in Ammoniak durch Schwefelsäure neu wäre, könnte das Verfahren allgemein geschützt werden. Es fragt sich, ob ein derartiges Patent auch die Anwendung des Verfahrens für analytische Zwecke schützen würde. Die Antwort kann nur verneinend ausfallen.

Das Patent hat nur die Bestimmung, die gewerbmässige Anwendung des Schutzgegenstandes dem Patentinhaber vorzubehalten. Die Verwendung eines Verfahrens zu analytischen Zwecken ist aber kein gewerbmässiger Gebrauch. Eine Analyse hat ausschliesslich den Zweck der Belehrung und zwar in erster Linie der eigenen. Man soll durch die Analyse belehrt werden, welche Stoffe in einem zu untersuchenden Material vorhanden sind, wie gross ihre Menge u. dgl. ist. Die Erzielung einer Belehrung kann aber nicht als gewerbmässige Benutzung angesehen werden. Das Resultat einer Analyse ist nicht technisch und in Folge dessen kann die Hervorbringung dieses Resultates

auch nicht technisch sein. Es kommt hierbei nicht in Betracht, ob die Belehrung, welche durch die Analyse gewonnen ist, einen Werth darstellt. Selbst wenn die Analyse gegen Bezahlung ausgeführt wird, kann darin eine gewerbmässige Benutzung nicht erblickt werden. Die Bezahlung wird nicht für die Analyse gegeben, sondern für die durch dieselbe erreichte Belehrung. Dem Auftraggeber ist es völlig gleichgültig, wenn die Analyse ausgeführt ist und das Resultat derselben ihm nicht mitgeteilt wird. Nicht die Analyse, sondern nur das Ergebniss derselben ist werthvoll. Es handelt sich also um eine für Belehrungszwecke vorgenommene Anwendung des geschützten Gegenstandes. Eine derartige Anwendung fällt aber nicht unter den Patentschutz. Es macht auch nicht etwa einen Unterschied aus, wenn von dem Analytiker die Anwendung eines bestimmten Verfahrens verlangt wird. Ein derartiger Auftrag wird ja auch nur erteilt, weil die in diesem Falle gewonnene Belehrung als besonders werthvoll angesehen wird. Der wichtige und ausschlaggebende Punkt ist auch hier nur das erworbene Wissen, dessen Mittheilung den Werth besitzt. Die geistige Thätigkeit ist aber vom Patentschutze ausgeschlossen.

Ebenso ist die Sachlage, wenn die Analyse für technische Zwecke ausgeführt wird. Das Schwartzkopff'sche Verfahren würde dem Zuckerfabrikanten Aufschlüsse geben, die im Betriebe von Werth sind. Aber auch hier liegt der Werth lediglich in der Benutzung einer geistigen Thätigkeit, deren Monopolisirung auch für die Zwecke der Gewerbe nicht möglich ist. [Schluss folgt.]

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien. (No. 122 825. Vom 13. Juni 1900 ab. Paul Maschow in Rixdorf.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus Rohmaterialien, welche Metalcyanide oder Doppelcyanide, Cyanate, Sulfo-cyanate für sich allein oder unter einander gemischt oder mit Alkalicyaniden gemischt enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohmaterialien der Wirkung von Mitteln ausgesetzt werden, welche das Cyan sowohl der in verflüssigtem Ammoniak unlöslichen als auch der löslichen Cyanverbindungen in in verflüssigtem Ammoniak lösliche Alkalicyanide überführen und die hierbei vom Cyan abgespaltenen Elemente und

Verbindungen, sowie die in verflüssigtem Ammoniak löslichen Verunreinigungen in in verflüssigtem Ammoniak unlösliche Stoffe überführen, worauf aus dem so vorbereiteten Rohmaterial die Alkalicyanide durch Extrahiren mit verflüssigtem Ammoniak in reinem Zustande gewonnen werden. 2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Rohmaterials mit den betreffenden Mitteln unter Erhitzen, vortheilhaftest auf Rothgluth, unter Vermeidung des Schmelzens unter Luftabschluss oder in einem die Alkalicyanide nicht zersetzenden Gase erfolgt, worauf nach dem Erkalten das gebildete Alkalicyanid mit Hilfe von flüssigem Ammoniak aus der so vorbereiteten Masse ausgezogen wird. 3. Die Ausführungsform des unter 1. und 2. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohmaterialien der Einwirkung 1. von Zink oder Eisen, oder 2. deren

mit Kohle oder Carbiden gemischten Oxyden oder Carbonaten, oder 3. von Carbiden der oben genannten Metalle oder der Erdalkalimetalle, wenn nöthig unter Zusatz von Alkalicarbonaten, erhitzt werden, worauf die so vorbereiteten Rohmaterialien zum Zwecke der Gewinnung der Alkalicyanide mit flüssigem Ammoniak behandelt werden.

Herstellung von Hydrocellulose. (No. 123 122.

Vom 2. März 1900 ab. Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer in Hamburg.)

Es wurde gefunden, dass unter besonderen Verhältnissen bei der Einwirkung von Salzsäure und chlórsäurem Kali auf Cellulose eine einheitliche Hydrocellulose von werthvollen chemischen Eigenschaften gewonnen werden kann. Das Wesentliche dieser Reaction besteht darin, dass das chlórsäure Kali nur in äusserst geringer, zur Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose ungenügender Menge und bei einer ganz bestimmten Temperatur, nämlich von 65 bis 70°, zugesetzt wird; die Reaction tritt sofort unmittelbar nach Zusatz des chlórsäuren Kalis ein. Nach dem neuen Verfahren können grosse Mengen von Cellulose in kürzester Zeit in Hydrocellulose übergeführt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der unter Einhaltung einer Reactionstemperatur von 60 bis 70° ausgeführten Behandlung der Cellulose mit Salzsäure der letzteren eine zur Umwandlung von Cellulose in Oxycellulose ungenügende Menge Kaliumchlorat zusetzt.

Herstellung von Hydrocellulose aus Cellulose. (No. 123 121. Vom 2. März 1900 ab.

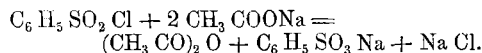
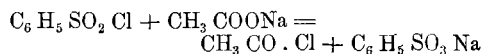
Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer in Hamburg.)

Es ist gelungen, eine von der nach dem Patent 123 122 (siehe vorstehend) gewonnenen Hydrocellulose vollkommen verschiedene Hydrocellulose zu erhalten, welche mit ganz besonders werthvollen chemischen Eigenschaften ausgestattet ist. Insbesondere unterscheidet sie sich von der erstgenannten durch die Eigenschaft, nach einem besonderen Verfahren Acetylderivate zu ergeben, welche sich durch ihre Wasser- bez. Alkohollöslichkeit in hohem Maasse auszeichnen und sich dadurch von allen bis jetzt bekannten gleichartigen Verbindungen unterscheiden. Das Verfahren besteht darin, dass man, anstatt Salzsäure und chlórsäures Kali anzuwenden, die Reaction sich in Eisessig vollziehen lässt, welcher mit Chlor nahezu gesättigt ist. Die mittels Eisessig erhaltene Hydrocellulose soll namentlich auch als Zwischenproduct zur weiteren Darstellung von Acetyl- und Nitroderivaten Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Hydrocellulose aus Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass man die rohe Cellulose in freies Chlor enthaltenden Eisessig einträgt und auf 60 bis 70° unter Umrühren erwärmt.

Herstellung von Carbonsäurechloriden und -anhydriden. (No. 123 052. Vom 29. August 1900 ab. Chemische Fabrik von Heyden, Actien-Gesellschaft in Radebeul bei Dresden.)

Das Verfahren zur Herstellung der Chloride und Anhydride von Carbonsäuren beruht auf der Einwirkung von aromatischen Sulfonsäurechloriden auf die trockenen Salze der Carbonsäuren. Die Reaction vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Die diesen Gleichungen entsprechenden molecularen Mengen Chlorid und Carbonsäuresalze werden innig mit einander gemischt und erwärmt. Es findet sehr bald unter Temperatursteigerung eine Reaction statt, wobei der grössere Theil des Chlorids abdestillirt, während man den Rest durch stärkeres Erhitzen, eventuell im Vacuum, oder durch Extraction mit indifferenten Lösungsmitteln aus der Salzmasse gewinnen kann. Die neue Methode ermöglicht auch die Herstellung von Chloriden solcher Oxycarbonsäuren, deren Chloride mittels Phosphorchloriden wegen Reaction auf das Phenolhydroxyl nicht herstellbar sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und -anhydriden, dadurch gekennzeichnet, dass man das Salz einer Carbonsäure mit dem Chlorid einer aromatischen Sulfosäure behandelt.

Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure. (No. 122 473. Vom 8. August 1900 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Die Acetylphenylglycincarbonsäure, welche durch die leichte Überführbarkeit ihrer Ester in Indigo grosses Interesse beansprucht, konnte bisher nur durch Oxydation des Acetyl-o-tolylglycins erhalten werden (vergl. Patentschrift 102 893), indem es bisher nicht gelang, die Phenylglycincarbonsäure auf directem Wege in ihre Acetylverbindung überzuführen. Es ist nun gelungen, letztere in quantitativer Ausbeute zu erhalten durch Behandeln der Phenylglycincarbonsäure mit Essigsäureanhydrid in neutraler Lösung oder in Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder noch zweckmässiger von überschüssigem Alkali. Die entstandene Acetylverbindung bleibt hierbei in Lösung, wird aber beim Ansäuern mit Mineralsäuren ausgeschieden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure durch Behandeln von neutralen, eventuell mit Alkaliacetaten versetzten oder alkalischen Lösungen der phenylglycincarbonsäuren Salze mit Essigsäureanhydrid.

Darstellung von Vanillin aus Protocatechualdehyd. (No. 122 851. Vom 27. Mai 1900 ab. Dr. Rudolf Sommer in Wien.)

Die bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von Vanillin durch oxydativen Abbau von Eugenol und dessen Derivaten liefern nur geringe Ausbeuten in Folge von Nebenreactionen. Andererseits erhält man auch nach dem Verfahren der Patentschrift 63007, in welcher die Bildung von Vanillin durch Methylierung der Dimetallsalze des Protocatechualdehydes beschrieben ist, nur schlechte Ausbeuten. Die in der Patentschrift 63007 genannten Methy-

lirungsmittel sind nicht geeignet, einen glatten Reactionsverlauf herbeizuführen. Es hat sich nun gezeigt, dass sich Vanillin in weitaus besseren Ausbeuten und fast völliger Reinheit erhalten lässt, wenn man zur Methylierung von Protocatechualdehyd oder dessen Dimetallsalzen das Dimethylsulfat benutzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Protocatechualdehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man als Methylierungsmittel Dimethylsulfat bei Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalien verwendet.

Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe. (No. 122 286. Vom 6. December 1899 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Gemäss Patent 116 201¹⁾ (Zusatz zu Patent 116 200)²⁾ lässt man zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen Thiophosgen auf Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, einwirken. Zu diesen Thioharnstoffen kann man auch gelangen, indem man an Stelle von Thiophosgen Schwefelkohlenstoff, zweckmässig unter Zusatz einer geringen Menge Schwefel, auf solche Amidonaphtole und deren Derivate, bei welchen sich Hydroxyl- und Amidogruppe weder in Ortho- noch in Peristellung zu einander befinden, einwirken lässt, wobei vortheilhaft eine alkoholisch-alkalische Lösung der genannten Körper zur Verwendung gelangt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich Hydroxyl- und Amidogruppe nicht in Ortho- oder Peristellung zu einander befinden, mit Schwefelkohlenstoff behandelt.

Darstellung von Condensationsproducten des Perinaphtyldiamins und seiner Derivate mit Aceton. (No. 122 475. Vom 23. Juni 1900 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Über das Verhalten von Diaminen gegen Aceton ist bisher nichts bekannt geworden. Es hat sich nun gezeigt, dass die o-Diamine der Naphtalinreihe sich leicht mit Aceton condensiren und Producte liefern, welche wie die von den Monaminen sich ableitenden durch blosses Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Wasser wieder gespalten werden. Dagegen hat sich die überraschende Thatsache ergeben, dass sich das Perinaphtyldiamin und dessen Derivate mit Aceton zu Verbindungen vereinigen, welche die obige leichte Spaltbarkeit nicht aufweisen. Die Eigenschaften der neuen Producte sind von denen der Diamidoverbindungen, aus welchen sie entstanden, sehr verschieden. So giebt beispielsweise die $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtyldiamin- α_2 -sulfosäure bei der Combination mit Diazoverbindungen Mono- und Disazofarbstoffe, welche bereits durch

Kochen im sauren Färbepade verändert werden, während das Acetoncondensationsproduct obiger Säure beständige Farbstoffe liefert. In Folge dessen sind die neuen Acetonderivate des Perinaphtyldiamins und seiner Derivate von grosser technischer Bedeutung für die Herstellung von Azofarbstoffen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des Perinaphtyldiamins und seiner Derivate mit Aceton, darin bestehend, dass man diese Körper, zweckmässig in wässriger schwach saurer Lösung, mit Aceton behandelt.

Reinigung des Rohanthracens von Carbazol und seinen Homologen. (No. 122 852. Vom 29. Juli 1900 ab. Dr. Ernst Wirth in Dortmund.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens von Carbazol und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohanthracen in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels, in welchem Anthracen schwer löslich ist, während die Nitrosocarbazole sich leicht darin lösen, mit salpetriger Säure behandelt und die erhaltene Lösung von dem Rückstand abtrennt. 2. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Wiedergewinnung der zur Bildung der Nitrosocarbazole verwendeten salpetrigen Säure als Stickoxyd und gleichzeitiger Gewinnung des grünen Oxydationsproductes des Carbazols durch Behandeln der Nitrosocarbazzollösung mit Schwefelsäure.

Darstellung von im Magensaft unlöslichen geschmacklosen Resorcinderivaten. (No. 123 099. Vom 27. März 1900 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

In der Patentschrift 117 890 ist ein Product beschrieben, welches durch Einwirkung von 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Halogenmethylnaldehyd erhalten wird. Dasselbe hat sich mit Rücksicht auf seine adstringirenden und antiseptischen Eigenschaften als werthvolles externes Antisepticum erwiesen. Einer internen Anwendung des Productes, speciell für die Zwecke der Darmantiseptis, stand jedoch bisher der überaus schlechte, zusammenziehende Geschmack im Wege. Es hat sich nun ergeben, dass sich dieser Mangel dadurch beheben lässt, dass man das Product durch Einwirkung acidylirender Agentien, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Propionylchlorid u. s. w. acidylirt. Dabei entstehen je nach der Menge des angewendeten Acidylirungsmittels verschiedene Säurederivate, welche sich im Wesentlichen durch ihre Löslichkeit in Soda unterscheiden, und zwar nimmt diese mit steigender Zahl der eingeführten Acidylgruppen ab. Die so erhältlichen Säurederivate weisen sämmtlich den Vorzug auf, geschmacklos und im Magensaft unlöslich zu sein, so dass sie den Magen unverändert passiren und erst im Darm gespalten werden, wobei mit der Rückbildung des nicht acidylirten Productes die werthvollen antiseptischen Eigenschaften jenes Productes in vollem Umfange ohne unangenehme Nebenwirkung auf den übrigen Organismus in Wirkung treten. Am praktischsten für die medicinische Anwendung er-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1298.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 1297.

wiesen sich dabei die niedrig acidylirten, in Soda leicht löslichen Derivate.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von in Wasser und Säuren unlöslichen, geschmacklosen Acidylderivaten des in der Patentschrift 117 890 beschriebenen Diresorcylmethylensalicylaldehyds, darin bestehend, dass man dieses Product der Einwirkung von acidylirenden Agentien unterwirft.

Klasse 18: Eisen-Hüttenwesen.

Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen. (No. 122 637. Vom 27. November 1898 ab. Wassily Ivanoff in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen unter Benutzung eines reducirenden kohlenstoffhaltigen Gasstromes zur Reduction der Eisenerze in einem Schachtofen und mit unmittelbar an den Schmelzprocess sich anschliessendem Frischen des gewonnenen flüssigen Eisens, dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem Frischraum austretenden heissen Gase zwecks Nutzbarmachung ihrer Wärme und ihres Kohlenstoffgehaltes durch einen Generator und sodann zum Reduciren der Eisenerze durch den Schachtofen geleitet werden.

Klasse 39: Horn, Elfenbein, Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen.

Verfahren, Werkstücken aus vulkanisierter Faser eine dauernde Biegung zu geben.

(No. 122 703. Vom 16. October 1900 ab. Ernst Adolph Schiebold in Dresden.)

Mehrfache Versuche, die sogen. vulkanisierte Faser (welche hauptsächlich in der Form von Platten in den Handel kommt und in der Elektrotechnik vielfach als Isolierungsmittel verwendet wird) zur Herstellung von Koffern und dergl. nutzbar zu machen, sind bisher in der Hauptsache daran gescheitert, dass es nicht möglich war, den aus vulkanisierter Faser hergestellten Platten eine dauernde Biegung zu geben. Durch das vorliegende Verfahren gelingt es, tadellose, dauernde Biegungen hervorzubringen.

Patentanspruch: Verfahren, Werkstücken aus vulkanisierter Faser eine dauernde Biegung zu geben, dadurch gekennzeichnet, dass die zu biegenden Stellen heissen Wasserdämpfen ausgesetzt, alsdann über trockenen, erhitzten Körpern gebogen und hiernach durch plötzliche Abkühlung abgeschreckt werden.

Bücherbesprechungen.

Edgar Wedekind. Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis. Leipzig 1901. Veit & Co.

Auf 442 Seiten behandelt Verf. das weite Gebiet der heterocyclischen organischen Verbindungen, also derjenigen Körper, deren Ringsystem ausser Kohlenstoff noch andere Elemente, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff u. s. w. enthält. Jeder, der das im Laufe der letzten 20—30 Jahre enorm angewachsene Gebiet einigermaassen beherrscht, wird ohne Weiteres verstehen, dass eine ausführliche Behandlung des Stoffes in dem knappen Rahmen eines Buches von dem angegebenen Umfange nicht möglich ist; liegen doch eine ganze Reihe von Specialwerken vor, welche zur Besprechung einzelner Theile des vom Verf. behandelten Themas viel umfangreichere Bände beanspruchten. Das Buch kann deshalb auch kaum als Nachschlagebuch für den selbständig arbeitenden Praktiker angesehen werden, wohl aber wird es dem älteren Studirenden gute Dienste leisten, welcher sich einen Überblick über das besprochene Gebiet verschaffen will. Diesem Zweck ist durch übersichtliche Klassificirung der einzelnen Untergruppen, durch klare Darstellung der Ableitung der einzelnen Typen von ihren Grundformen und durch eingehende Schilderung der wichtigeren Synthesen entsprochen.

Sehr zu wünschen wäre allerdings, wenn Verf. die Gründlichkeit, welche er der Systematik und der Synthese gewidmet hat, auch auf die Schilderung der Eigenschaften der einzelnen Gruppen ausgedehnt hätte und da nicht nur die Charakteristik der einzelnen Körperklassen selbst ausführlicher besprochen, sondern auch die Unterscheidungs-

merkmale und die relative Beständigkeit einander nahestehender Ringsysteme eingehender berücksichtigt hätte, was beispielsweise bei der Furan-, Thiophen- und Pyrrolgruppe an der Hand der einschlägigen Litteratur nicht schwer gewesen wäre. Auch ein Abschnitt, der aus dem Studium der ganzen Gruppe sich ergebende allgemeine Gesichtspunkte gesondert behandelt und allgemeiner interessirende Vorgänge, wie die Umwandlung füngliedriger Systeme in sechsgliedrige und umgekehrt, übersichtlich zusammenstellt, dürfte dem Buch zum Vortheil gereichen.

Von Einzelheiten wäre zu bemerken, dass das vom Verf. als nicht existenzfähig erklärte Äthylenimid von W. Marckwald als existirend und identisch mit dem Vinylamin angesehen wird, dass das Einwirkungsproduct von Alkalilauge auf Diazoessigester nicht die Triazoessigsäure, sondern, wie Hantzsch nachgewiesen hat, Bisdiazoessigsäure ist, und dass Trichlorpurin nicht durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Harnsäure, sondern aus 8-Oxy-2,6-dichlorpurin gewonnen worden ist. Erwähnenswerth wären weiterhin die Synthese des Uramils und seiner N-substituirtten Homologen aus Alloxan durch Vermittelung der Thionursäure, sowie die interessanten Tafel'schen elektrolytischen Reduktionsversuche in der Harnsäurereihe gewesen.

O. Kühling.

Lassar-Cohn. Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Ein Handbuch für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten. Hamburg und Leipzig 1901. Leopold Voss.

Der erste Theil des bekannten Lassar-Cohn'schen Werkes erscheint hier in dritter Auflage.