

werden hauptsächlich die Arbeiter, die mit der Reinigung und Wieder-in-Standstellung der elektrolytischen Zellen beschäftigt sind, von der Krankheit befallen.

Versuchsthiere verschiedener Gattungen aber zeigten bei mehrmonatlichem Aufenthalt in einem luftdicht schliessenden Kasten nicht die geringsten Krankheitsscheinungen, obschon ihnen nur Luft zugeführt wurde, die vorher über Zellschlamm geleitet war. Es war also höchstwahrscheinlich gemacht, dass nicht die Ausdünstungen dieses Schlammes die Ursache der Krankheit enthalten.

Durch chemische Untersuchung der Ausscheidungen der erweiterten, entzündeten Talgdrüsen, und durch genaue Beobachtung der Beschäftigung der erkrankten Arbeiter kommt Herr Prof. Jaquet zum Schluss, dass es sich hier um äusserliche chronische Ätzwirkungen handelt.

Beim Ausbrechen der unbrauchbar gewordenen

Diaphragmen muss Cement, der lange Zeit mit concentrirter Natronlauge in Berührung stand, weggemeisselt werden. Der feine Staub, der dabei entsteht, dringt in die Öffnungen der Talgdrüsen ein, und kann selbst durch Waschen und Baden nicht mehr entfernt werden: die stark alkalischen Partikel üben dann einen intensiven Reiz aus.

So erklärt es sich, dass die Krankheit zunächst dort auftritt, wo sich die Haut am meisten mit den Kleidern reibt, und directe Beweise für die Erklärung der Ursachen der Chlor-Acne bieten die alkalische Reaction der zerdrückten Talgdrüsen und das Auftreten von kubischen Kochsalzkristallen, beim Behandeln des Talgdrüsensecretes mit concentrirter Salzsäure.

Nachdem somit die wahre Ursache der „Chlor-Acne“ erkannt ist, wird der Arzt die Krankheit mit Erfolg zu behandeln, ja den Ausbruch derselben durch geeignete Prophylaxe zu verhindern wissen.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Directe Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit. (No. 137494; Zusatz zum Patente 130403¹⁾ vom 13. März 1901. Farbwerke vorm. Meister Lncius & Brüning in Höchst a. M.)

Im weiteren Verfolg der Beobachtung, dass man durch die Umsetzung von Zink, Sulfit und Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, zu einem in Wasser schwer löslichen Zinkhydrosulfit gelangt, wenn der totale Gehalt des Gemenges von Sulfit und Wasser an SO₂ mehr als 20 Proc. beträgt (vgl. Patent 130403), wurde gefunden, dass bei einer Abänderung der Bedingungen ebenfalls dasselbe Zinkhydrosulfit gewonnen wird, wenn auch nicht in so hoher Ausbeute, wie zufolge des Verfahrens des Patents 130403.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 130403 geschützten Verfahrens zur directen Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit, darin bestehend, dass man Sulfite in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, dass das Gemenge weniger als 20 Proc. an SO₂ enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von nicht mehr verdünnter Säure, als nothwendig ist, um das Alkali des Sulfits zu binden, bei mässiger Wärme behandelt, so dass sich das schwer lösliche Zinkhydrosulfit möglichst vollständig abscheidet, und die schädliche Lauge sodann von dem entstandenen Zinkhydrosulfit isolirt.

Elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin. (No. 137697; Zusatz zum Patente 133457²⁾ vom 26. Juli 1901. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 133457 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische

Reduction von Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, dass man die Salpetersäure anstatt bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Anwesenheit eines anderen sauren Elektrolyten der reducirenden Wirkung des Stromes unterwirft.

Umwandlung acetylirter aromatischer Amine in Basen, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der Ausgangsmaterialien um die Elemente des Wassers unterscheidet. (No. 137121. Vom 20. April 1901 ab. Dr. Ernst Silberstein in Berlin.)

Bekanntlich bilden sich beim Erhitzen von acetylirten Amidokörpern mit Phosphoroxychlorid und ähnlichen wasserentziehenden Reagentien Amidine. Es wurde nun gefunden, dass noch andere Condensationsprodukte aus Acetanilid und seinen Homologen sich bilden, wenn die Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei niedriger Temperatur vor sich geht. Erhitzt man z. B. Acetanilid mit etwas mehr als der gleichen Menge Phosphoroxychlorid mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und giesst die entstehende rothe Lösung sodann in wenig Wasser, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, welche das salzaure Salz einer vom Äthenyldiphenylamidin verschiedenen Base darstellen. In ganz gleicher Weise erhält man aus Derivaten des Acetanilids, z. B. aus dem Phenacetin, neue Basen. Wie die Elementaranalyse zeigt, bilden sich diese Produkte aus den Acetverbindungen durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Acetverbindung. Die neuen Basen bez. ihre Salze sind starke Localanästhetica und sollen in der Medicin Anwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung acetylirter aromatischer Amine in Basen, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der Ausgangsmaterialien um die Elemente des Wassers unterscheidet, darin bestehend, dass die acetylirten Basen mit Phosphoroxychlorid bei etwa 100° mehrere Stunden erhitzt und nach dem Zerstören des überschüssigen Phosphoroxychlorids die Pro-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1902, 404.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1902, 764.

ducte in Form ihrer in Wasser schwer löslichen salzsäuren Salze zur Abscheidung gebracht werden.

Darstellung von p-Chlor-o-amidosalicylsäure. (No. 137118. Vom 31. Juli 1901 ab. Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es wurde gefunden, dass die Überführung der Salicylsäure in ihr p-Chlorerivat durch Chloriren sich ausserordentlich glatt durchführen lässt, wenn man in einer Lösung von Nitrobenzol arbeitet. Durch Ausschütteln der Nitrobenzollösung mit verdünnter Sodalösung und Fällen der wässrigen Lösung mit Mineralsäuren erhält man p-Chlor-salicylsäure in fast quantitativer Ausbeute und nahezu chemisch rein. Die so dargestellte Säure wird nach dem vorliegenden Verfahren der Nitrierung unterworfen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-o-amidosalicylsäure, darin bestehend, dass man auf Salicylsäure, gelöst in Nitrobenzol, die berechnete Menge Chlor einwirken lässt, die entstandene Chlorsalicylsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen unter 0° mit einem die berechnete Menge Salpetersäure enthaltenden Nitrigemisch behandelt, die Nitrochlor-salicylsäure bez. deren Salze durch Erwärmen mit Alkalibisulfiten in wässriger Lösung reducirt und das Reductionsproduct durch darauffolgendes Kochen mit überschüssigen Mineralsäuren isolirt.

Darstellung von Sulfosäuren der Indolreihe. (No. 137117. Vom 25. September 1901 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass Sulfosäuren von Indol-derivaten, welche die Sulfogruppe im Benzolkern gebunden enthalten, durch die Einwirkung sulfirender Agentien auf α -Methylindol (Methylketol), auf das B_3 -Pr₃-Dimethylindol vom Schmelzpunkt 114 bis 115°, sowie auf die am Stickstoff alkylierten Derivate der genannten Indolkörper erhalten werden. Die neuen Indolsulfosäuren zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch Condensation mit Ketonen vom Typus des p-Diamidobenzophenons bez. mit den zugehörigen Thioketonen und Auraminen in glatter Weise Farbstoffe zu bilden. Auch mit Diazoverbindungen vermögen die neuen Sulfosäuren wertvolle Azofarbstoffe zu liefern. Sie kuppeln mit Diazoverbindungen selbst bei Anwesenheit eines grossen Überschusses von Mineralsäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Indolreihe, welche die Sulfogruppen im Benzolkern enthalten, darin bestehend, dass man α -Methylindol (Methylketol) oder B_3 -Pr₃-Dimethylindol, sowie die am Stickstoff alkylierten Derivate der genannten Indolkörper mit sulfirenden Mitteln behandelt.

Gewinnung von Ellagsäure. (No. 137033. Vom 11. September 1901 ab. Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Eberswalde.)

Es wurde gefunden, dass beim Einkochen eines Ellagsäure enthaltenden wässrigen Gerbstoffextracts die Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht und in dieser Form in der Flüssig-

keit, wenn dieselbe die Dichte 1,2 erreicht hat, absolut unlöslich ist, so dass sie mit Leichtigkeit durch Abschleudern oder Absaugen vollständig isolirt werden kann. Wird die angegebene Concentration wesentlich überschritten; dann bietet die Isolirung der Säure aus dem Syrup in Folge schwieriger Filtration des letzteren wieder gewisse Schwierigkeit.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Ellagsäure aus dieselbe enthaltenden gerbstoffhaltigen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man den wässrigen Auszug der Rohstoffe auf die Dichte von etwa 1,2 einkocht, wobei alle Ellagsäure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht und sich in dieser Form vollständig ausscheidet, und dann die Säure von der Flüssigkeit trennt.

Gewinnung von Ellagsäure. (No. 137034; Zusatz zum Patente 137033 (siehe vorstehend) vom 11. September 1901. Chemische Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Eberswalde.)

Patentanspruch: Abänderung des in der Patentschrift 137033 beschriebenen Verfahrens zur Gewinnung von Ellagsäure aus dieselbe enthaltenden gerbstoffhaltigen Rohstoffen in der Weise, dass man den wässrigen Auszug der Rohstoffe anhaltend kocht, wobei alle Ellagsäure sich in krystallinischem Zustande ausscheidet, und dann die Säure aus der Flüssigkeit trennt.

Darstellung der Atropiniumalkylnitrate. (No. 137622. Vom 28. November 1901 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Durch eingehende pharmakologische Untersuchungen wurde festgestellt, dass die bisher unbekannten quaternären Atropiniumalkylnitrate der allgemeinen Formel:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_{11} : \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Alkyl} \\ \diagdown \\ \text{N} \text{O}_3 \end{array}$$

grossen Vorzüge in Bezug auf die therapeutische Wirkung gegenüber den bisher allein benutzten Atropinsalzen bez. dem Atropin selbst aufweisen. In diesen neuen Körpern ist nämlich die bekannte gefährliche Grosshirnwirkung des Atropins vollständig aufgehoben, dagegen sind die wichtigen und therapeutisch wertvollen peripheren Wirkungen des Atropins in den Atropiniumalkylnitraten quantitativ erhalten. Dabei weisen diese Produkte außerdem noch die für die pharmaceutische Anwendbarkeit äusserst wichtige Eigenschaft auf, dass sie leicht krystallisieren, so dass eine exakte Dosisierung derselben leicht möglich ist. Zur Darstellung der neuen Verbindungen verfährt man in der Weise, dass man entweder die freien Atropiniumbasen mit Salpetersäure behandelt oder die Atropiniumalkylhalogenide (wie z. B. das Atropiniummethyljodid) mit den salpetersauren Salzen der Schwermetalle umsetzt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Atropiniumalkylnitrate, darin bestehend, dass man entweder die Atropiniumalkylhaloide mit den salpetersauren Salzen der Schwermetalle umsetzt oder die freien Atropiniumbasen mit Salpetersäure behandelt.