

träge, dass selbst nach mehrstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches die Reduction des Nitrobenzols nicht zu erreichen war. Am vortheilhaftesten erwiesen sich also Cadmium und Blei zur Verwendung als Reduktionsmetalle. Schon bei Anwendung von Cadmium war, wie erwähnt, deutlich Hydroxylaminbildung zu constatiren und steigerte sich die Menge des gebildeten Phenylhydroxylamins bei Verwendung von Blei ganz erheblich. Wurde schon bei Verwendung von Cadmium wahrgenommen, dass das primär gebildete Phenylhydroxylamin unter Wasserabspaltung durch Condensation in Azobenzol und theilweise durch Oxydation in Azoxybenzol übergeht, so konnte bei den Versuchen mit Blei auch zweifellos das Auftreten von Nitrosobenzol erkannt werden, und es muss daher geschlossen werden, dass das Nitrobenzol bei der Reduction in saurer Lösung zunächst in Nitrosobenzol übergeht, das weiter zu Phenylhydroxylamin reducirt wird und das zwar um so vollkommener, je geringer die Intensität ist, mit welcher die Reaction verläuft, und deren niedrigster Grad bei Anwendung von Kupfer als Reduktionsmittel erreicht sein dürfte. Aus dem so entstandenen Phenylhydroxylamin bildet sich sodann unter Wasserabspaltung und Condensation unter dem Einflusse der vorhandenen, eine solche begünstigenden Stoffe, Azobenzol, das bei längerer während der Einwirkung eines, intensivere Reduktionswirkungen veranlassenden Metalles, zum Theil in Hydrazobenzol überzugehen vermag, welches durch Umlagerung unter der Einwirkung stärkerer Säuren Benzidin liefert.

Andrerseits ist aber speciell bei Gegenwart von Alkohol auch die Möglichkeit des directen Überganges von Nitrosobenzol in Azobenzol gegeben und gelang es bei einem bezüglichen Versuche leicht nachzuweisen, dass bei längerem Erwärmen von frisch bereitetem Nitrosobenzol mit Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen von Wasser reichlich Azobenzol gebildet wurde, und es erklärt sich hieraus wohl die Erscheinung, dass bei Anwendung einer für Azobildung berechneten Menge von Reduktionsmetall in alkoholischer Lösung sich doch Anilin bildet, während Nitrobenzol vollkommen verschwindet.

Das der Condensation zu Azobenzol entgangene Phenylhydroxylamin kann endlich bei genügender Intensität der Reaction in Anilin übergehen. Man wird sonach berechtigt sein, anzunehmen, dass bei der Reduction des Nitrobenzols durch Metalle in saurer Lösung wesentlich 2 Reactionen neben einander verlaufen, und dass die Wahl der Reaktionsbedingungen das Überwiegen der

einen oder anderen zu beeinflussen vermag, und zwar wird bei der einen dieser Reactionen Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reducirt, das zu Azobenzol condensirt, welches weiter zu Hydrazobenzol wird, das durch Umlagerung Benzidin liefert. Bei der anderen dagegen wird Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin und dieses weiter glatt zu Anilin reducirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch noch mit anderen Nitrokörpern Versuche angestellt wurden. So wurde versucht, Nitrotoluol, Metanitroxylol und endlich Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub sowohl unter Verwendung von Salzsäure als auch von Essigsäure zu reduciren.

Die Zinkmengen waren für die Bildung der betreffenden Azokörper berechnet. Die Resultate dieser Versuche waren bisher weder bei Anwendung von Salzsäure, noch bei Verwendung von Essigsäure so weit klare, dass sich über den Verlauf der Reaction hätte ein befriedigender Aufschluss gewinnen lassen. Es muss der Fortsetzung der Versuche nach diesen Richtungen vorbehalten bleiben, auch über die, wie es scheint, complicirteren Vorgänge bei der Reduction solcher anderer Nitrokörper Klarheit zu gewinnen, und sei vorerst nur bemerkt, dass bei einem Reduktionsversuche, der mit Nitronaphtalin unter Anwendung von Blei an Stelle von Zinkstaub ausgeführt wurde, mit Sicherheit die Bildung von Azonaphtalin neben Naphtylamin nachgewiesen zu werden vermochte.

Ich möchte die vorstehenden Mittheilungen nicht schliessen, ohne Herrn Prof. Storch, welcher sich die Erörterung der aus diesen bereits im October 1901 abgeschlossenen Versuchen zu ziehenden theoretischen Folgerungen vorbehalten hat, für die mir gewordene Anregung und die bei Ausführung der bezüglichen Arbeiten mir ertheilten freundlichen Rathschläge hiermit meinen Dank auszusprechen.

Die Abhängigkeit der Patentertheilung vom Nachweis der praktischen Verwerthbarkeit und die Praxis des Patentamtes.

Mit Bezug auf die unter obigem Titel in No. 48 vom 2. December 1902, S. 1246 ff. veröffentlichte Abhandlung bemerke ich als Verfasser der in dieser Abhandlung erwähnten Veröffentlichung in der „Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure“ 1902, S. 1373, dass bei der Drucklegung meiner Abhandlung ein Wort aus dem angeführten Satze ausgefallen ist, der daher lauten müsste: „Das Patentamt hat bisher niemals ein Patent auf Erfindungen aus dem Grunde versagt, weil der Anmelder die Zweifel, ob die

von ihm angestrebte Wirkung vollständig erreicht werden kann, nicht zu widerlegen in der Lage war.“

Durch das Fehlen des gesperrt gedruckten Wortes wird allerdings der Sinn dieses Satzes etwas verschoben, indessen glaube ich bestimmt,

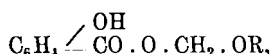
dass Jeder, der meine Abhandlung vollständig durchgelesen hat, die Ansicht, die ich darin vertreten habe, richtig erkannt haben wird, und dass die Möglichkeit, den Satz in seinem Zusammenhang mit der ganzen Abhandlung misszuverstehen, nur sehr gering ist. A. Heller, Ingenieur.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung der Alkyloxymethylester der Salicylsäure. (No. 137585. Vom 26. Februar 1902 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass die Alkyloxymethylester der Salicylsäure der Formel

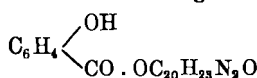


in denen also ein Wasserstoffatom der im Gaultheriaöl enthaltenen Methylgruppe durch den Alkyloxyrest ersetzt ist, nahezu geruchlos sind, dabei aber die werthvollen Eigenschaften des Gaultheriaöls unverändert aufweisen und sich ausserdem vor diesem vortheilhaft noch durch eine erhöhte Reactionsfähigkeit auszeichnen. Diese Producte stellen daher hervorragende Rheumatica dar.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Alkyloxymethylester der Salicylsäure, darin bestehend, dass man auf die Salze der Salicylsäure die Halogenmethylalkyläther einwirken lässt.

Darstellung der Salicylsäureester der Chinarindenalkaloide. (No. 137207. Vom 5. Juni 1901 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Es wurde gefunden, dass der bisher unbekannte Salicylsäure-Chininester der folgenden Formel:



therapeutisch sehr werthvolle Eigenschaften aufweist. Der neue Körper vereinigt nämlich nicht nur die physiologischen Wirkungen der Salicylsäure und des Chinins, sondern er weist, darüber hinausgehend, auch noch die wichtige Eigenschaft auf, ein geschmackloses Chininderivat zu sein. Analog verhalten sich die Salicylsäureester anderer Chinaalkaloide, wie z. B. des Cinchonidins. Es wurde nun gefunden, dass man diese werthvollen Ester in der Weise erhalten kann, dass man auf die Chinaalkaloide bez. deren Salze die als innere Anhydride der Salicylsäure aufzufassenden sogen. Salicylide bez. Polysalicylide oder das Salicylsäurechlorid einwirken lässt.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester der Chinarindenalkaloide, darin bestehend, dass man auf Chinarindenalkaloide oder deren Salze Salicylid oder die Polysalicylide bez. die Chloroform-Additionsproducte dieser Körper oder Salicylsäurechlorid einwirken lässt.

Klasse 18: Eisen-Hüttenwesen.

Härtbarer, zum unmittelbaren Giessen von Hohlgeschossen geeigneter, manganarmer Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt. (No. 137356. Vom 15. September 1898 ab. Robert Abbott Hadfield in Sheffield, Engl.)

Vorliegende Erfindung betrifft einen Stahl zur unmittelbaren Herstellung von Hohlgeschossen durch Giessen, welche besonders zum Durchschliessen von Panzerplatten geeignet sind.

Patentansprüche: 1. Härtbarer, zum unmittelbaren Giessen von Hohlgeschossen geeigneter manganarmer Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,6 bis 1,75 Proc. Kohlenstoff, 0,25 bis 5 Proc. Chrom und 0,25 bis 7 Proc. Nickel. 2. Stahl nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,7 bis 1,1 Proc. Kohlenstoff, 1,8 bis 2,5 Proc. Nickel, 1,7 bis 2,2 Proc. Chrom, höchstens 0,2 Proc. Mangan, etwa 0,2 Proc. Aluminium und ungefähr 2,5 Proc. Silicium.

Directe Eisenerzeugung durch Ueberleiten eines vorgewärmten reducirenden Gasstromes über glühendes Erz. (No. 136776. Vom 24. October 1899 ab. Fritz Projahn in Stolberg b. Aachen.)

Patentanspruch: Verfahren zur directen Eisenerzeugung durch Ueberleiten eines vorgewärmten reducirenden Gasstromes über glühendes Erz, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisenerze in hinter einander geschalteten Kammern untergebracht werden, durch welche der Gasstrom im Überschuss derart geleitet wird, dass das frische Gas stets in diejenige Kammer eintritt, in welcher sich das am weitesten reducirte Erz befindet.

Klasse 40: Hüttenwesen, Legirungen (ausser Eisenhüttenwesen).

Gewinnung von Zinksulfid aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. (No. 137801. Vom 4. März 1902 ab. Chemische Fabrik Innerste-Thal in Langelsheim a. Harz.)

Die zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken, die das Zink ganz oder zum Theil als Zinkoxyd bei Gegenwart von Calcium-, Baryum- und Eisensulfid enthalten, werden gemahlen. Das feine Mahlgut wird dann mit nur so viel Salzsäure behandelt, dass Baryum, Calcium und Eisen als Chloride in Lösung gehen, während das Zinkoxyd in unlösliches Zinksulfid übergeführt wird. Es vollzieht sich dann folgende Reaction: