

sauren Ammoniak richtig ist, dann muß er auch im AS richtig gefunden werden! Die Ursache der Differenz liegt auch nicht im schwefelsauren Ammoniak selbst, sondern allein in der Extraktion. Das schwefelsaure Ammoniak muß, gleichviel ob es chemisch gebunden oder von Sesquioxypyrophosphaten absorbiert ist, gefaßt werden. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bei  $25^\circ$  zunächst abnimmt und nach dem Durchlaufen eines Minimums ansteigt. Unter  $25^\circ$  ist daher das Doppelsalz  $[\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  nicht beständig, bei höherer Temperatur entsteht es aber. Es spielt also hier die Temperatur eine Rolle, und bei hoher Reaktionswärme, wie auch bei Verwendung von heißer, gedarrter Ware bildet sich dieses Doppelsalz. Schucht dürfte mit seiner Hypothese doch Recht haben.

Mit der Auslaugung ist es manchmal gar nicht so einfach, man versuche nur einmal, den bekannten Kieselsäureschlamm quantitativ von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  zu befreien! Der organische Stickstoff spielt gar keine Rolle, er wird ja, wie wir alle wissen, durch Magnesia nicht mitgefunden.

Die Rückgangsfrage ist erledigt; wo eine solche Gefahr besteht, wird sie rechtzeitig erkannt und durch die Mittel abgestellt, die uns durch die wiederholt genannte analytisch-technische Kommission des V. D. D.-F. an Hand gegeben sind.

Die Probenahme ab Fabrik durch einen beeidigten Probenehmer wurde nach und nach in allen Fabriken durchgeführt. Es soll damit keineswegs ein Mißtrauen gegen die Konsumenten ausgedrückt werden, vielmehr will sich der Fabrikant gegen die Zufälligkeiten einer ungünstigen, oft mit wenig Sachkenntnis durchgeführten Probenahme schützen, wie es bereits u. a. die Ammoniakwerke seit Jahren getan haben.

**L u f t s t i c k s t o f f.** Es wird an seiner Verwertung erfolgreich weiter gearbeitet. Dieser Bericht eignet sich nicht dafür, den heutigen Stand der Resultate ausführlich zu beschreiben, er würde viele Bogen füllen und dürfte auch schon deshalb

hier überflüssig sein, weil von sachkundigerer Seite in dieser Zeitschrift von Zeit zu Zeit hierüber berichtet wird.

**D i e K n o c h e n m e h l f a b r i k a t i o n** steht noch immer recht ungünstig da, und es ist zu wünschen, daß sich dieser unhaltbare Zustand bald wieder bessert.

**T h o m a s m e h l** wird noch weiter sehr begehrt. Das Woltersphosphat wird nicht mehr fabriziert, und von anderen ähnlichen Fabrikaten weiß man, daß sie mit dem Thomasmehle nicht konkurrieren können.

Wesentliche Neuerungen haben in diesen beiden Betrieben nicht stattgefunden.

Ein neues Fabrikat ist der **T h o m a s a m - m o n i a k p h o s p h a t k a l k**, der demnächst auf den Markt kommen soll; wir berichten hierüber im nächsten Jahre.

**D i e K a l i s a l z e** sowie der **S a l p e t e r** finden nach wie vor gesteigerten Absatz.

**F l u o r s c h ä d e n.** Hörte man früher manchmal davon, daß die Absorptionsanlagen nicht genügten, so ist heute zu konstatieren, daß sie so verbessert sind, als es technisch überhaupt möglich ist. Man hört jetzt deshalb auch nur noch wenig von Fluorschäden. Diejenigen, welche angeblich Schaden erlitten, sind mit ihren Forderungen und den Maßregeln zwecks Durchführung derselben sehr vorsichtig geworden; nach üblen Erfahrungen haben sie eingesehen, daß nicht jeder Schaden auf Fluorgase zurückzuführen ist, daß der Nachweis von Fluorschwer zu erbringen ist, und daß es schließlich nicht möglich ist, einen Schaden richtig abzuschätzen, weil man nicht weiß, wie groß die Ernte, auf deren Ausfall es ja allein ankommt, gewesen, wenn ein Schaden an Blättern nicht vorhanden war.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß auch in der Düngerindustrie der Mangel an Arbeitern stetig zunimmt, und dementsprechend die Löhne und Schwierigkeiten des technischen Betriebes, namentlich seit dem letzten Jahre, unausgesetzt größer werden.

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**J. D. Riedel.** Über die Schmelzpunktsangaben des Deutschen Arzneibuches IV. (Riedels Berichte 50. Auflage, 16—27. 1906. Berlin.)

Nach kurzer Besprechung der Methoden und Apparate zur Bestimmung der Schmelzpunkte folgt eine Aufzählung vergleichender Ergebnisse von Schmelzpunkten, die mit dem vom Arzneibuche angegebenen Apparate, im Luftbade und im Schwefelsäurekolbenbade ermittelt wurden. Verff. kommen zu dem Schluß, daß der Schmelzpunktsbestimmungsapparat des Deutschen Arzneibuchs unzweckmäßig ist und vielfach ungenaue, korrekturbedürftige Resultate liefert. Verff. glauben, der Praxis genügend Rechnung zu tragen, wenn sie einen Schmelzpunkt Kolben von 50—200 ccm Kapazität in Vorschlag bringen.

Fritzsche.

**A. Rahn.** Die Schlafmittel der letzten 20 Jahre. (Sonderabdr. Deutsch. Ärzte-Ztg. 1./3. 1906. Berlin.)

Die Quintessenz der rein ärztlichen Abhandlung über die Schlafmittel der letzten 20 Jahre liegt in dem wohl begründeten Hinweis auf das Sulfonal. Chloralhydrat, Morphinum, Paraldehyd und Amylenhydrat finden nur beiläufige Erwähnung. Den Kernpunkt bildet das Sulfonal. Desgleichen werden Trional und Veronal eingehender besprochen, wobei gleichzeitig an Tetronal, Hedonal, Neuronal, Dormiol und das Propanal erinnert wird. Die Vorteile des Sulfonyls gegenüber anderen Schlafmitteln sind auf den ersten Seiten des Abdruckes skizziert, am Schlusse desselben wird die Anwendung des Sulfonyls auf Grund gesammelter Erfahrungen eingehend erläutert.

Fritzsche.

**J. D. Riedel.** Über einige Wertbestimmungen der käuflichen Kresole. (Riedels Berichte 50. Aufl., 40—43 [1906]. Berlin.)

Neben dem Cresolum crudum des Deutschen Arzneibuches (Acid. carbolicum crud. 95—100%) gibt es im Handel Kresole mit geringem Kresol- und hohem Gehalte an festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen resp. Teerölen. Der Wert der letzteren ist erheblich geringer. Deshalb empfiehlt sich eine Wertbestimmung der Rohkresole des Handels. Der Gesamtgehalt der Destillationsprodukte an Kresolen und Phenolen wird durch Behandlung mit NaOH ermittelt, Kohlenwasserstoffe und Teeröle werden nach der Alkalibehandlung durch Zugabe von viel Wasser zur Abscheidung gebracht. Kresole und Phenole der alkalischen Flüssigkeit werden durch fraktionierte Trennung mit Salzsäure als Einzelgemische erhalten, von denen jedes für sich — wie dies auch mit den Kohlenwasserstoffen und Teerölen geschehen kann — zur weiteren Charakterisierung der fraktionierten Destillation zu unterwerfen ist. Verff. fanden unter anderem niedrigprozentige Kresole mit einem Naphtalingehalt von 6% und darüber. Da nun weiter Cresolum crudum zur Bereitung von Liquor Cresoli saponatus Verwendung findet, halten es Verff. für wünschenswert, wenn das Deutsche Arzneibuch eine bestimmte Fraktion, etwa von 195—205°, verlangt, da gerade in diese Fraktion die wertvollen Kresole übergehen. Hierdurch würde dem Liq. Cres. sap. eine größere Desinfektionskraft und zugleich ein höherer Wert und größere Zuverlässigkeit gegeben werden.

*Fritzsche.***C. Arnold und G. Werner.** Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten. (Pharm.-Ztg. 51, 84—85. 27./1. [1906]. Hannover.)

Verff. Erfahrungen lehren, daß die bestehenden Schmelz- und Titrationsmethoden zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen usw. zu niedrige Werte liefern. In Anlehnung an die Pringsheim'sche Halogen- und Schwefelbestimmungsmethode führen sie erwähnte Jodbestimmungen kurz folgendermaßen aus: ca. 0,5 g Jodvasogen wird in geeigneter Weise mit ca. 10 g Natriumsperoxyd in Reaktion gebracht. Die alkalische Lösung des Reaktionsgemisches wird zur Reduktion von  $\text{NaJO}_3$  zu  $\text{NaJ}$  bis zur schwachsäuren Reaktion mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in welcher ca. 2 g Natriumsulfit gelöst sind, versetzt. Hieran schließt sich nach dem Hinzufügen von hinreichend  $\text{HNO}_3$  die gravimetrische Bestimmung des Jodes als Jodsilber.

*Fritzsche.***J. D. Riedel.** Zur Prüfung des Gonosans. (Riedels Berichte 50. Aufl., 36—37 [1906]. Berlin.)

„Gonosan“ (Kawa-Santal) erfährt zurzeit Nachahmungen; um diese schnell zu erkennen, verweist Verff. auf eine eigens dazu ausgearbeitete Methode, die auf der leichten Löslichkeit des Santelöles und der geringen des Kawaharzes in Petrolbenzin beruht. Die genaue Ausführung ist im Berichte ersichtlich. Das ungelöste Harz gelangt zur Wägung. Originalkapseln erwiesen sich bedeutend harzreicher als nachgemachte.

*Fritzsche.***L. M. Tolman.** Amerikanische Lebertrane. (J. Am. Chem. Soc. 28, 388—395. [28./12. 1905].)

Verf. zeigt, daß die Grenzzahlen und Reaktionen der amerikanischen Pharmakopöe, die für norwegische Öle genügen, für amerikanische Öle nicht anwendbar sind; letztere weisen größere Abweichungen auf, und die angegebenen Farbenreaktionen sind nicht für Lebertran, sondern nur für Fischtran charakteristisch. Insbesondere hat die Salpetersäureprobe bei guten amerikanischen Lebertranen oft schlechte Ergebnisse.

*C. Mai.***C. Hartwig und P. Bohny.** Beiträge zur Kenntnis des Digitalisblattes und seiner Verfälschungen mit Berücksichtigung des Pulvers. (Apothekerztg. 21, 276—278. 7./4. 1906. Zürich.)

Nach einer sehr eingehenden Abhandlung über 15, als Verwechslungen und Verfälschungen von Digitalis dienende Drogen folgt unter anderem eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Elemente, die geeignet sind, einen Hinweis auf die Art der Verfälschung eines Digitalispulvers zu geben, wobei ganz besonders darauf aufmerksam gemacht wird, sich niemals mit der Auffindung eines einzigen Merkmals zu begnügen. In fertig bezogenen Digitalispulvern fanden Verff.: Blätter von Citrus Aurantium und Artemisia vulgaris, zu ca. 30 bzw. 20%, ferner Stengelteile von Digitalis purpurea, mehrere Prozente fremde Stärke, schließlich Schmutz usw. Zum Schlusse der sehr wertvollen Untersuchungen folgt noch eine Charakteristik des unverfälschten Digitalispulvers.

*Fritzsche.***J. Rollis.** Das Sammeln und Einlegen von Kryptogamen. (Pharm.-Ztg. 51, 298. 31./3. 1906. Stadt-Sulza.)

Verf. zeigt den Wert des Einsammelns von Moosen, Pilzen und Flechten im November. Er bespricht hauptsächlich Kryptogamen Thüringens und gibt praktische Winke für das rationelle Einlegen derselben ins Herbarium.

*Fritzsche.***Martin Mendelsohn.** Über Herzklappen und andere Herzbeschwerden. (Sonderabd. a. d. Deutsch.

Ärzte-Ztg. 4, 000. 8./16. 15./2. [1905]. Berlin.) In eingehender, auch für Laien bequem verständlicher Weise beleuchtet Verf. das Wesen der Herzkrankheiten. Sehr ermutigend für diejenigen, die wirkliche Herzkranken sind, wie auch für die, die nur an einem sogenannten, nervösen Herzleiden kranken, spricht sich Verf. dahin aus, daß der Arzt Herzkranken jeder Art sehr wohl nützen und helfen kann. Auch hält er es für äußerst zweckmäßig, ihnen ein Mittel in die Hand zu geben, das ihnen überall und jederzeit hilfreich zur Verfügung steht. Als ein solches Mittel empfiehlt er in ersterer Linie das in Gelatinekapseln dispensierbare „B orn y a l“.

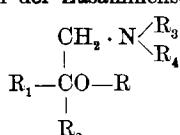
*Fritzsche.***Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetylidiäthylamid.** (Nr. 168 451. Kl. 12o. Vom 19./8. 1904 ab. K a l l e & C o., A.-G. in Biebrich a. Rh.) **Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Diäthylacetylidiäthylamid, dadurch gekennzeichnet, daß man Diäthylacetylchlorid auf Diäthylamin einwirken läßt. —

Das neue Produkt übt eine hervorragend erregende und Temperatur erhöhende Wirkung beim Tier aus, während das Diäthylacetmonoäthylamid gar keine Wirkung hat. Dies war überraschend, da bei den entsprechenden, in der Amidogruppe äthylierten Dipropylacetamiden die Verhältnisse umge-

kehrt sind, indem dort gerade das Monoäthylprodukt eine stärkere physiologische (Krampf erregende) Wirkung hat, das Diäthylderivat dagegen nur schwach wirkt. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern.**  
(Nr. 169 787. Kl. 12b. Vom 8./10. 1903 ab.  
J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminoalkylestern der Zusammensetzung:

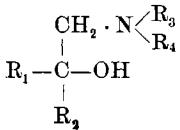


( $\text{R}$  = Acidyl;  $\text{R}_1$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl;  $\text{R}_2$ , dgl.;  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  = Alkyl), dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß den Patenten 169 746 und 169 819 (siehe vorstehendes und folgendes Ref.) erhältlichen Aminoalkohole mit tertiärer Aminogruppe acyliert. —

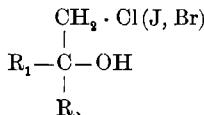
Die erhaltenen Produkte besitzen eine starke und andauernde, örtlich anästhesierende Wirkung, sind dabei fast gar nicht giftig und durch die Löslichkeit der Salze im Wasser zu Einspritzungen geeignet. Bisher sind anästhesierende Eigenschaften nur an solchen Aminoalkoholdervaten beobachtet worden, die sich vom Piperidin ableiten, das aber eine giftige Wirkung hervorruft. Es scheint, daß allgemeine die acylierten Derivate der meisten Aminoalkohole örtlich anästhesierend wirken, ohne daß ein Piperidinkern vorhanden sein muß, und daß die anästhesierenden Eigenschaften am höchsten sind, wenn die Alkoholgruppe tertiär ist, und die Aminogruppe in ihrer Nähe steht. Das Verfahren ist an zahlreichen Beispielen erläutert. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.**  
(Nr. 169 746. Kl. 12b. Vom 8./10. 1903 ab.  
J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung



( $\text{R}_2$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl;  $\text{R}_2$ , dgl.;  $\text{R}_3$  = Alkyl;  $\text{R}_4$  = Alkyl oder Wasserstoff), dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre aliphatische Amine auf Halogenhydride der Struktur:



einwirken läßt. —

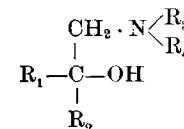
Das Verfahren gestattet allgemein die Darstellung von Alkaminen, die eine tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Alkoholgruppe und eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten, und von denen nur wenig Vertreter bekannt sind. Die Körper sind dadurch wichtig, daß sich ergeben hat, daß ihre Benzoylderivate örtchanästhesierende Mittel sind, die ebenso stark, jedoch weniger toxisch wirken, als Kokain und in Form ihrer Chlorhydrate leicht löslich und sterilisierbar sind. Körper von

gleicher Wirkung waren bisher nur in den Eukainen bekannt, die als Pyridinderivate sich mit den vorliegenden nicht vergleichen lassen. Die als Ausgangsmaterial dienenden Halogenhydride können nach der Grignardischen Methode gewonnen werden. Die allgemeine Durchführbarkeit des Verfahrens ist an einer großen Anzahl von Beispielen gezeigt. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.**

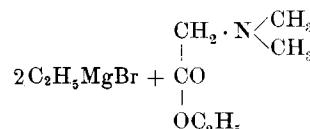
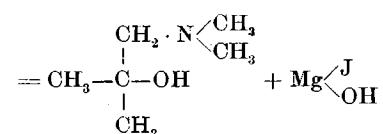
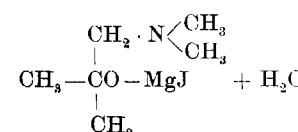
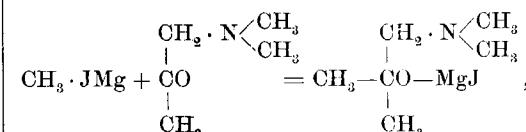
(Nr. 169 819. Kl. 12q. Vom 8./10. 1903 ab.  
J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

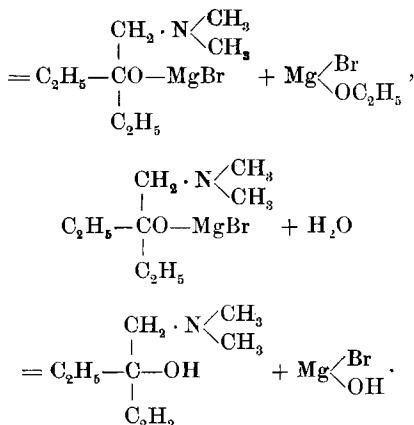
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:



( $\text{R}_1$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl;  $\text{R}_2$ , dgl.;  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  = Alkyl), dadurch gekennzeichnet, daß man magnesiumorganische Verbindungen der Formel  $\text{R}_1\text{MgX}$  ( $\text{R}$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl,  $X$  = Halogen) auf Aminoacetone oder Ester von Aminosäuren, mit tertiärer Aminogruppe, einwirken läßt. —

Die Einwirkung der Amine auf Halogenhydride zur Darstellung der nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Alkamine ist technisch nicht durchführbar, weil die Synthese der Halogenhydride mit zu geringer Ausbeute verläuft. Das vorliegende Verfahren, das auf einer neuen Anwendung der Grignardischen Reaktion beruht, vermeidet die Herstellung der Halogenhydride und liefert fast theoretische Ausbeuten. Ferner können nicht nur die von den Halogenhydrinen abgeleiteten Alkamine dargestellt werden, sondern alle von einem beliebigen Aminoaceton oder Aminosäureester abgeleiteten, z. B. die von dem Tropinon oder dem Triacetonamin abstammenden. Ferner wird das bei Einwirkung von Aminen auf Halogenhydride notwendige Erhitzen im Druckkessel vermieden. Die Reaktion verläuft beispielsweise nach folgenden Gleichungen:





Die Produkte dienen als Ausgangsmaterialien für medizinische Präparate. Das Verfahren ist an einer Reihe von Beispielen erläutert. *Karsten.*

**Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen.** (Nr. 169 356. Kl. 12o. Vom 29./4. 1903 ab. Société Anonyme de la Thioléine in Vernier-Genève.)

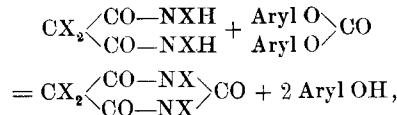
**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren und Sulfone, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chemisch gebundenen Schwefel enthaltende Mineralöle entstehen, aus dem durch Aussalzen des rohen Sulfonierungsproduktes gewonnenen Gemisch mit der wässrigen Lösung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das erwähnte Gemisch ohne vorherige Neutralisation mit Äthern oder aromatischen Kohlenwasserstoffen behandelt, die entstehenden Schichten voneinander trennt und das verwendete Lösungsmittel eventuell nach dem Neutralisieren der Sulfosäuren abdestilliert. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Herstellung der Ichthyolsulfosäuren wurden zunächst deren Salze hergestellt, die dann von den Unreinigkeiten getrennt wurden. Hierbei gelang es aber nicht, ein Produkt zu erhalten, das die für therapeutische Zwecke erforderliche unbedingte Reinheit und gleichmäßige Zusammensetzung besaß. Auch war die Trennung der einzelnen Salze schwierig und zeitraubend, und es waren Chlorammonium und ähnliche Salze im Endprodukt enthalten, welche die therapeutische Wirkung herabsetzen. Alle diese Übelstände werden nach diesem Verfahren, bei dem die Herstellung der Salze umgangen wird, vermieden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 168 553. Kl. 12p. Vom 2./7. 1904 ab. Dr. Alfred Einhorn in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Dialkylbarbitursäuren durch Kondensation von Dialkylmalonamiden mit Kohlensäurediarylestern oder Alkylkohlensäurearylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation durch Erhitzen ohne Gegenwart eines Kondensationsmittels bewirkt. —

Die Reaktion verläuft bei den Diarylestern nach dem Schema



bei den Alkylkohlensäurearylestern in analoger Weise. Aus der Umsetzung von Oxalamid mit Diphenylcarbonat zu Parabansäure ließ sich die vorliegende Reaktion nicht folgern, da von dem Oxalamid nicht ohne weiteres auf die Alkylmalonamide geschlossen werden kann, außerdem auch bei der älteren Reaktion die Ausbeute nur mangelhaft ist, hier dagegen 50% und mehr der Theorie beträgt. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1,3-Dimethylxanthin bzw. 1,3,7-Trimethylxanthin und Baryumsalicylat.** (Nr. 168 293. Kl. 12p. Vom 8./3. 1905 ab. A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1,3-Dimethylxanthin bzw. 1,3,7-Trimethylxanthin und Baryumsalicylat, darin bestehend, daß man 2 Mol. 1,3-Dimethylxanthin bzw. 2 Mol. 1,3,7-Trimethylxanthin auf 1 Mol. Baryumsalicylat einwirken läßt. —

Die Xanthinbasen gehen unmittelbar in Lösung, und man erhält durch Eindampfen im Vakuum das lösliche Doppelsalz. Die Umsetzung gelingt also noch einfacher als bei der Herstellung eines Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natriumsalicylat (Pat. 164 424). Vor letzterem haben die neuen Produkte den Vorzug, nicht kohlensäureempfindlich zu sein, da das Baryum an Salicylsäure gebunden bleibt. Die leichte Bildung der vorliegenden Salze aus Theophyllin und Koffein ist insofern überraschend, als sich das Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) nicht in der Lösung von salicylsaurer Baryum löst. Die neuen Doppelsalze sollen besonders als kräftig wirkende Diuretika verwendet werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin und den Alkalosalzen der Benzoesäure oder Salicylsäure.** (Nr. 170 302. Kl. 12p. Vom 29./9. 1904 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin und den Alkalosalzen der Benzoesäure oder Salicylsäure, darin bestehend, daß man die wässrige Lösung molekularer Mengen des 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthins und der betreffenden Salze durch Eindampfen zur Trockne bringt oder die Doppelsalze durch Alkohol oder Aceton aus der wässrigen Lösung ausfällt. —

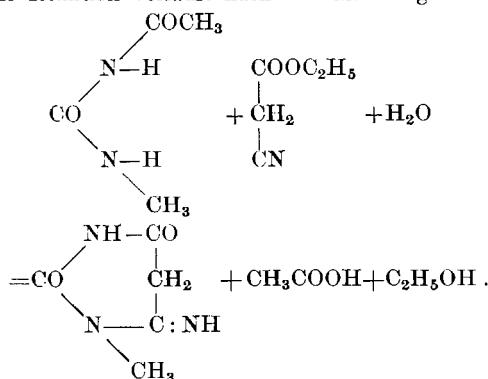
Das 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin hat vor dem 1,3-, 7-Trimethylxanthin (Koffein) und den Dimethylxanthinen den Vorzug, daß die diuretische Wirkung nicht wie bei ersterem, durch den Gefäßkrampf der Arterien begrenzt ist, und daß gegenüber letzteren, insbesondere dem Theobromin, eine Steigerung der Herzkräft erzielt wird. Die Verbindung hat an sich den Nachteil der geringen Löslichkeit und des bitteren Geschmacks. Beides wird durch vorliegendes Verfahren abgestellt. Andere, bereits beschriebene Doppelsalze sind nicht geeignet. *Karsten.*

## Verfahren zur Darstellung zyklischer Harnstoffe

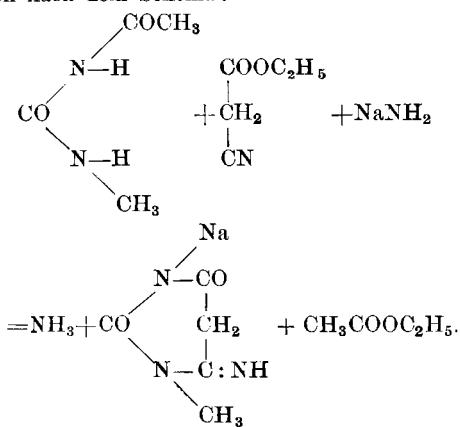
(Pyrimidine). (Nr. 170 555. Kl. 12p. Vom 29./1. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zu dem Patente 165 561 vom 13./11. 1903<sup>1)</sup>; s. diese Z. 19, 394 [1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 165 561 geschützten Verfahrens zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine), darin bestehend, daß der Harnstoff oder seine Homologen hier durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt wird, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt. —

Als Kondensationsmittel dient Natriumamid. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



Nebenher läuft anscheinend eine weitere Reaktion nach dem Schema:

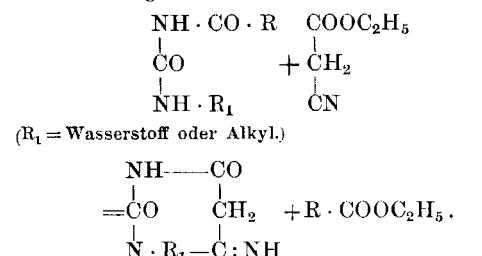


Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Acylharnstoffe unmittelbar in nicht acylierte 4-Amino-2,6-dioxypyrimidine übergeführt werden, ohne daß erst die freien Alkylharnstoffe dargestellt werden müssen, die schwer zu isolieren sind. Ähnliche Kondensationen mit Dialkylmalonestern sind bekannt, doch lassen sich diese nicht ohne weiteres mit Cyanessigestern vergleichen. Auch die dialkierten Cyanessigester können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie keine vertretbaren Wasserstoffatome mehr enthalten, wie der Cyanessigester.

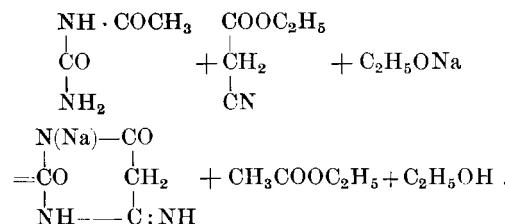
**Dasselbe.** (Nr. 170 657. Kl. 12p. Vom 29./1.  
1904 ab. Dicselbe. Zusatz zum Zusatzpatente  
165 562 vom 13./11. 1903; s. diese Z. 19, 394  
[1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 165 562 (Zusatz zum Patent 165 561) geschützten Verfahrens zur Darstellung zyklischer Harnstoffe (Pyrimidine), darin bestehend, daß der Harnstoff oder seine Homologen hier durch Acylharnstoffe oder deren Homologen ersetzt wird, wobei der Ringschluß unter gleichzeitiger Abspaltung der Acylreste eintritt. —

Als Kondensationsmittel dienen Alkalimetalle oder deren Alkoholate. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung :



Nebenher läuft anscheinend eine weitere Reaktion nach dem Schema:



Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Acylharnstoffe unmittelbar in nicht acylierte 4-Amino-2,6-dioxypyrimidine übergeführt werden, ohne daß erst die freien Alkylharnstoffe dargestellt werden müssen, die schwer zu isolieren sind. Ähnliche Kondensationen mit Dialkylmalonestern sind bekannt, doch lassen sich diese nicht ohne weiteres mit Cyanessigestern vergleichen. Auch die dialkylierten Cyanessigester können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie keine vertretbaren Wasserstoffatome mehr enthalten, wie der Cyanessigester.

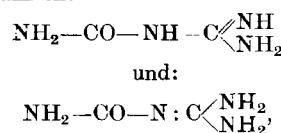
Karsien.

**Verfahren zur Darstellung von Pyridinumderivaten.**  
**(Nr. 170 586 Kl. 12m Vom 20. /5. 1895 ab)**

(N.F. 170 586. Kl. 12p. vom 20./3. 1903 ab.  
Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz  
zum Patente 158 591 vom 16./9. 1903; s. diese  
Z. 18, 628 [1905].)

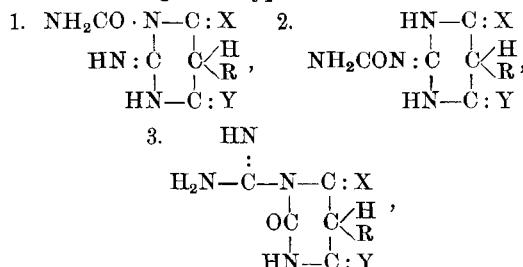
*Z. 18, 628 [1903].)*  
Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 158 591 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Pyrimidinderivaten, darin bestehend, daß man an Stelle von Dicyandiamid hier Guanylharbstoff mit Malonester, Malonylhaloid, Cyanessigester oder Malonitril oder den Monoalkylderivaten dieser Körper bei Gegenwart alkalischer Mittel kondensiert. —

Der Guanylharnstoff kann in zwei tautomeren Formen, nämlich:



reagieren, wobei die erstere je nach der Natur der zweiten Komponente mehr mit dem Guanylflügel

oder mehr mit dem Harnstoffflügel zur Wirkung kommt. Man erhält auf diese Weise Gemische von Substanzen folgender Typen:



worin R Wasserstoff oder Alkyl, X und Y entweder Sauerstoff oder Imid oder Imid und Sauerstoff bedeutet. Alle diese Produkte können durch verseifende Mittel leicht und vollständig in die entsprechenden Trioxypyrimidine (Barbitursäuren) übergeführt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Dialkylloxyypyrimidinderivaten.** (Nr. 168 407. Kl. 12p. Vom 6./1. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 163 136 vom 30./3. 1904<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 163 136 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Dialkylloxyypyrimidinderivaten aus Dialkylmalondiamiden und neutralen Kohlensäureestern, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Dialkylthiobarbitursäuren und Dialkylbarbitursäuren an Stelle der neutralen Kohlensäureester hier die halbseitig veresterten, durch Einwirkung von Alkalialkoholat auf Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstoffoxyxsulfid entstehenden Derivate der Thiokohlensäure bzw. Kohlensäure, oder Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenstoffoxyxsulfid in Gegenwart von Alkalialkoholaten auf Dialkylmalondiamide einwirken läßt. —

Der Reaktionsverlauf ist analog dem bei den neutralen Kohlensäureestern. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalicylat.** (Nr. 168 408. Kl. 12q. Vom 1./7. 1905 ab. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G. in Radebeul bei Dresden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Wismutdisalicylat, darin bestehend, daß man ein normales Wismutsalz mit der Lösung eines solchen salicylsauren Salzes umsetzt, dessen Base mit der Säure des Wismutsalzes ein lösliches Salz bildet, und aus dem entstehenden Gemisch von Wismutdisalicylat und freier Salicylsäure diese durch vorsichtiges Neutralisieren oder durch Behandlung mit Alkohol, Äther oder einem anderen indifferenten Extraktionsmittel entfernt unter Vermeidung von solchen Temperaturerhöhungen, welche die weitere Zersetzung des Wismutdisalicylates in Salicylsäure und Wismutmonosalicylat herbeiführen. —

Bisher waren nur das sogenannte basische Wismutsalicylat (Wismutmonosalicylat) und ein Salz mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Salicylsäure auf 1 Atom Wismut bekannt, während das angebliche Wismuttrisalicylat ein Gemisch von Salicylsäure und Wismutsalicylat

darstellt. Das eigentliche Trisalicylat scheint nicht existenzfähig zu sein, wohl aber das nach vorliegendem Verfahren erhältliche Disalicylat, das aber nur unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln von der beigemengten Salicylsäure befreit werden kann, da es, wenn man die Salicylsäure mit kochendem Wasser ausziehen will, in Wismutmonosalicylat übergeht. Das Produkt hat für die therapeutische Anwendung den Vorzug des höheren Salicylsäuregehalts und der außerordentlich leichten Abspaltbarkeit der Hälfte seiner Salicylsäure.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen der wirksamen Nebennierensubstanz.** (Nr. 169 446. Kl. 30h. Vom 25./5. 1904 ab. Dr. Walter Straub in Marburg a. L.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen der wirksamen Nebennierensubstanz mit oder ohne Zusatz von Kokain (Methylbenzoyl-econin) oder dessen Ersatzmitteln, bestehend in dem Zusatz von Aldo- oder Ketoalkalibisulfiten zu dergleichen Lösungen. —

Bisher konnte die Nebennierenbase nur als salzaures Salz in Gegenwart freier Salzsäure aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen. Die Salzsäure hatte dabei den Nachteil, daß das vielfach zugesetzte Kokain oder Eukain besonders bei der Hitzesterilisierung durch die verseifende Wirkung der Salzsäure unbrauchbar wurde. Diese Übelstände zeigen sich bei vorliegendem Verfahren nicht, weil durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs zunächst die Bisulfitverbindung oxydiert wird, und zwar so langsam, daß sie während der praktisch in Betracht kommenden Zeiten die Nebennierenbase gegen Oxydation schützt.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextrakts.** (Nr. 167 317. Kl. 12p. Vom 4./11. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchstädt a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextrakts, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zusammengabe von Nebennierenbase, Borsäure bzw. deren Arylverbindungen und Wasser erhaltenen Lösungen zur Trockne eindampft oder mit Alkohol fällt. —

Die im Handel befindlichen Salzlösungen der Base des Nebennierenextrakts sind nicht unbeschränkt haltbar und besitzen natürlich eine Konzentration, die sich zwar vermindern, aber nicht verstärken läßt. Die Base selbst kann nur unter sehr sorgfältigem Arbeiten mittels titrierter Säuren in arzneilich verwendbare Lösungen übergeführt werden. Das vorliegende Produkt dagegen ist beständig, in Wasser leicht löslich und kann somit je nach Bedarf verwendet werden. Von den beim Eindampfen der salzauren und schwefelsauren Lösungen der Base erhaltenen Verbindungen unterscheidet sich das vorliegende Produkt dadurch, daß es nicht hygroskopisch ist. Das Verhältnis der Base zur Borsäure ist 1 :  $1\frac{1}{2}$  Mol. Bei Verwendung der Arylborsäuren ist die Isolierung nur durch Eindampfen, nicht aber durch Fällen mit Alkohol möglich.

*Karsten.*

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 168 406; s. d. Z. 19, 191 u. 1103 (1906).

**Verfahren zur Herstellung fast geschmackloser und reizlos wirkender Arzneimittel.** (Nr. 169 864.)

Kl. 30h. Vom 13./12. 1904 ab. C h e m i s c h e F a b r i k H e l f e n b e r g A.-G. vorm. E u - g e n D i e t e r i c h in Helfenberg bei Dresden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung fast geschmackloser und reizlos wirkender Arzneimittel, namentlich Abführmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man den Arzneistoff in verflüssigter Form durch natürliches Agar-Agar aufsaugt, das Ganze dann zerkleinert und trocknet. —

Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Medikamente nicht wie bei Oblaten, Tabletten oder Kapseln auf einmal, sondern allmählich zur Wirkung gelangen. Die Verwendung von Agar-Agar für innere Zwecke ist gänzlich neu, da dieser pflanzliche Stoff bisher nur für äußerliche Zwecke benutzt worden ist. Die Präparate werden zum größten Teil erst im Darm ausgenutzt, wobei das Agar-Agar fast unverändert bleibt. Die Präparate wirken daher milde und reizlos und sind dabei selbst bei ganz bitter und schlecht schmeckenden Arzneimitteln nahezu geschmacklos. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für Zähne.** (Nr. 170 076. Kl. 30h. Vom 26./4. 1903 ab. C a r l F. H u l t b o m in Stockholm.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteln für Zähne (Zahnpulver, Zahnpaste u. dgl.), dadurch gekennzeichnet, daß möglichst reine Zellulose (wie Baumwollwatte, Filtrierpapier) mit einer Lösung oder Aufschämmung von Stärke o. dgl. getränkt und darauf in geeigneter Weise verkohlt wird. —

Das Verfahren soll dem Übelstande abhelfen, der bei anderen zum gleichen Zweck schon verwendeten Kohlepulvern (Birkenkohlenpulver) vorhanden ist, daß nämlich Kristalle oder Körnchen der aus dem Holz stammenden Salze die Zähne schädigen können. Der Zusatz von Stärke o. dgl. soll die Pulverung der Kohle erleichtern. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Präparates.** (Nr. 167 229. Kl. 30h. Vom 5./6. 1903 ab. L u c i e n E i l e r t s e n in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen, Nitrozellulose, Superoxyde und Säuren enthaltenden Präparates, dadurch gekennzeichnet, daß man der in Aceton gelösten, mit den Superoxyden und Säuren gemischten Nitrozellulose feinstverteiltes arabisches Gummi zusetzt und das Ganze durch Verdunsten des Lösungsmittels in eine starre Masse verwandelt. —

Das Präparat soll für die Mundpflege benutzt werden. Die günstigste Mischung ist 60 T. Aceton, 20 T. Gummi arabicum und 20 T. Nitrozellulose. Die Mengen der Superoxyde und Säuren sind beliebig. Beim Einbringen in die Mundhöhle löst der Speichel die feinstverteilten Gummipartikel nach und nach auf und ermöglicht, daß der Sauerstoffentwickler durch die Zersetzung sowohl auf den Außenseiten als auch im Inneren des Blocks völlig ausgenutzt wird. *Wiegand.*

**Verfahren zum Sterilisieren von Catgutfäden.** (Nr. 170 077. Kl. 30i. Vom 5./4. 1905 ab. H u g o S c h m i d t in Mannheim.)

**Patentanspruch:** Verfahren zum Sterilisieren von Catgutfäden ohne Beeinträchtigung ihrer Verwendbarkeit, darin bestehend, daß man eine wässrige Lösung von Jodjodkalium und Formaldehyd auf das Catgut einwirken läßt. —

Bei den bisherigen Verfahren drang entweder die Sterilisierungsflüssigkeit nicht vollkommen in das Catgut ein, was von dessen Fettgehalt herrührte, oder das Catgut wurde durch die Behandlung brüchig und in seiner Verwendbarkeit beeinträchtigt. Insbesondere gilt letzteres auch von Jodjodkaliumlösung, in der außerdem das Catgut nur auf Rollen aufgewickelt behandelt werden konnte, weil es sich sonst zusammenrollte, und die Fadenform verloren ging. Dieser Übelstand wird durch den Zusatz von Formaldehyd vermieden. Das Produkt behält seine Form und Geschmeidigkeit, wird gänzlich keimfrei und läßt sich in steriler Packung beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren. Die gemeinsame Behandlung mit beiden Substanzen bringt allein diesen Effekt hervor, denn eine Behandlung mit Formaldehyd für sich verändert das Material. *Karsten.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Bericht des deutschen Braunkohlenindustrie-Vereins über das Geschäftsjahr vom 1./4. 1905—31./3. 1906.**  
(Braunkohle 5, 230 ff. [1906].)

#### I. Produktion und Absatz.

Es wird hervorgehoben, daß das Berichtsjahr in der wirtschaftlichen Entwicklung Deutschlands eine hervorragende Stellung einnimmt, und daß es in seinen Ergebnissen sowohl die Vorjahre<sup>1)</sup>, als auch die guten Geschäftsjahre 1899/1900 übertrifft. An diesem wirtschaftlichen Aufschwunge hat in hohem

Maße die deutsche Braunkohlenindustrie teilgenommen.

Die Braunkohlenförderung Deutschlands hat im Jahre 1905 52 473 526 t betragen gegen 48 500 222 Tonnen des Vorjahres, sie hat also um 8,1% zugenommen. In den Vorjahren machte die Zunahme nur 5,9 und 6,28% aus. Die deutsche Braunkohlenförderung ist seit dem Jahre 1890, also seit 15 Jahren, um 175,4% gestiegen. Die Förderung des Jahres 1905 verteilt sich auf das Königreich Preußen mit 84,1% und das Herzogtum Sachsen-Altenburg mit 4,06%, während der Rest auf die Königreiche Bayern und Sachsen, sowie auf die übrigen Staaten entfällt. Bemerkenswert ist das Anwachsen der Braunkohlenförderung in Bayern, sie ist von 52 000 t

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 19, 1572 ff. (1905).