

## Referate.

### I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.** (Nr. 172 683. Kl. 12p. Gr. 16. Vom 25./7. 1902 ab. Kalle & Co., Aktiengesellschaft in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patente 164 663 vom 6./12. 1900; s. diese Z. 19, 1102 [1906].)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 164 663 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren der Patentschrift 117 269 erhältlichen Wismuteiweißverbindungen in der Wärme mit verdünnter Natronlauge behandelt, die filtrierte Lösung dialysiert und alsdann zur Trockne, gegebenenfalls im Vakuum, eindampft. —

Beispiel: 400 g einer nach Patentschrift 117 269 erhaltenen Wismuteiweißverbindung werden mit 1,35 l Wasser gut verrührt, dann mit 0,25 kg in freier Natronlauge (35% NaOH) versetzt und die dicklich gewordene Masse unter gutem Durcharbeiten auf 60° erwärmt; die Temperatur wird dann allmählich auf 80—90° gesteigert. Man läßt absitzen, filtriert, dialysiert das Filtrat und verfährt dann weiter nach dem Beispiel des Hauptpatents.

*Wiegand.*

**Verfahren und Vorrichtung zur Entwicklung von Sauerstoff für Bäder.** (Nr. 173 166. Kl. 30h. Gr. 11. Vom 19./11. 1904 ab. Koppp & Josseph in Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff für Bäder durch Zusatz von Sauerstoff entwickelnden Substanzen zum Badewasser, dadurch gekennzeichnet, daß diese Substanzen derart umhüllt in das Badewasser eingebbracht werden, daß letzterem der Zutritt zu ihnen verwehrt ist, der sich entwickelnde Sauerstoff dagegen frei in das Badewasser übertreten kann.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend in einem wasserdicht verschließbaren, die Sauerstoff entwickelnden Substanzen aufnehmenden Gefäß, dessen Wände bzw. Deckel mit feinen Bohrungen versehen sind. —

Während beim Einleiten von Sauerstoffgas keine kräftige Einwirkung erzielt wird, und bei der Entwicklung aus Superoxyden, die im Badewasser gelöst sind, die Entwicklung ungleichmäßig und unvollständig ist, wird nach vorliegendem Verfahren eine intensive Entwicklung erzielt und zugleich die lokale Behandlung bestimmter Körperstellen ermöglicht.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter Eisencarbonatpaste.** (Nr. 172 471. Kl. 30h. Vom 7./6. 1905 ab. A. Flügge in Hannover.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter Eisencarbonatpaste, dadurch gekennzeichnet, daß man etwa 15 T. luftfreies Eisen-sulfat, 6—9 T. Kaliumcarbonat und etwa 6 T. luftfreies Kaliumcarbonat in der Kälte mit Glycerin oder Sirup verreibt. —

Ohne den Zusatz von Bicarbonat ist eine vollständige Umsetzung des Eisensalzes in der Kälte

nicht möglich. Die neue Paste ist vor der auf heißem Wege dadurch ausgezeichnet, daß sie schneller und billiger hergestellt werden kann und geruchlos ist. Sie soll sowohl zum äußeren medizinischen Gebrauch als als Zusatz zu Bädern dienen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Silber bzw. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten.** (Nr. 170 433. Kl. 12p. Vom 14./7. 1900 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Silber bzw. Gold in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die gemäß den Patenten 129 031 und 133 587 erhältlichen Alkalosalze von Eiweißspaltungsprodukten in wässriger ätzalkalischer Lösung mit einer dem Alkaligehalte der verwendeten Salze gegenüber überschüssigen Menge Silbernitrat bzw. Goldchlorid versetzt, einige Zeit erwärmt und die erhaltenen Lösungen durch Diffusion gegen Wasser reinigt.

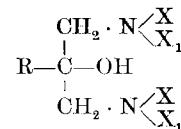
2. Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Gewinnung hochprozentiger Präparate aus den wässrigen Lösungen der nach Anspruch 1 erhaltenen Kolloide diese mit verdünnten Säuren ausfällt, die Niederschläge in Alkalien wieder löst, die Lösungen durch Dialyse gegen Wasser von überschüssigem Alkali und Verunreinigungen befreit und zwecks Überführung in feste, haltbare Produkte mit oder ohne Zusatz von geringen Mengen der gemäß den Patenten 129 031 und 133 587 erhältlichen Alkalosalze von Eiweißspaltungsprodukten vorsichtig zur Trockne eindampft. —

Wesentlich für das Verfahren ist der Überschuß an Metallsalz, da bei äquivalenten Mengen schwer lösliche Metallverbindungen entstehen. Die Metallkolloide behalten auch nach der Ausfällung durch Säuren die Alkalilöslichkeit, wodurch die Herstellung hochprozentiger Präparate ermöglicht wird, die nur geringe Mengen organischer Substanzen als Beimischung enthalten, während andere derartige Kolloide beim Ausfällen durch Säuren unlöslich werden und vielfach anorganische Beimischungen enthalten. Die Präparate sollen medizinische Verwendung finden.

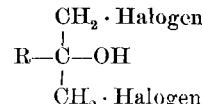
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.** (Nr. 173 610. Kl. 12q. Gr. 32. Vom 27./1. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der allgemeinen Formel:



(worin R Alkyl oder Aryl, X bzw. X<sub>1</sub> entweder ein Wasserstoffatom oder Alkyl oder Aryl bedeuten können), darin bestehend, daß man auf β-substituierte Dihalogenhydine der Zusammensetzung



Ammoniak oder organische Basen einwirken läßt. —

Die neuen Basen können sowohl als solche, wie in Form ihrer Derivate medizinisch verwendet werden. Besonders wertvoll sind sie durch ihre Fähigkeit, Harnsäure zu lösen. Die Ausgangsmaterialien werden nach Patent 168 941 erhalten. Das Verfahren ist an einer größeren Anzahl von Beispielen erläutert.

*Karsten.*

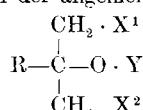
#### Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern.

(Nr. 173 631. Kl. 12q. Gr. 32. Vom 27./1.

1905 ab. Farbenfabriken vorm.

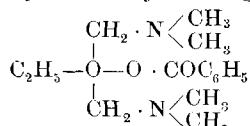
Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Diaminoalkylestern der allgemeinen Formel



(worin R Alkyl oder Aryl, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> einen beliebigen Aminrest und Y einen Säurerest bedeutet) bzw. ihrer Salze, darin bestehend, daß man die entsprechenden, gemäß Patent 173 610 (siehe vorst. Ref.) erhältlichen Aminoalkohole mit acidylirenden Mitteln behandelt. —

Die Produkte sind instande, vollkommen neutrale Salze zu liefern, was für die therapeutische Verwendung wichtig ist, weil dadurch die Resorbierbarkeit erhöht wird. Es ist sogar möglich, alkalische Lösungen herzustellen. Die Produkte wirken wenig reizend und besitzen eine erhebliche anästhesierende Wirkung, die z. B. bei dem Benzoylesther des β-Äthyltetramethylaminoxyglycerins



größer ist als die des Cocains. Wichtig ist, daß neben dieser Wirkung keine mydriatische Wirkung vorhanden ist.

*Karsten.*

#### Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.

(Nr. 170 629. Kl. 12o. Vom 23./4.

1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich

a. Rh. Zusatz zum Patente 158 220 vom

10./12. 1903 s. diese Z. 18, 867 [1905]<sup>1)</sup>.)

*Patentanspruch:* Das durch die Patente 158 220 und 165 281 geschützte Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden dahin abgeändert, daß man die entsprechenden Dialkylessigsäuren statt über die Halogenide, wie bei den erwähnten Patenten, hier über die Ester oder Ammoniumsalze der Bromdialkyllessigsäuren hinweg nach den für die Darstellung von Säureamiden üblichen Methoden in die entsprechenden Amide überführt. —

Das Verfahren bietet einen neuen Weg zur Darstellung der Bromdialkylacetamide.

*Karsten.*

#### Verfahren zur Herstellung eines schwerlöslichen

Zinkformaldehydsulfoxylats.

(Nr. 172 217. Kl. 12o. Gr. 23. Vom 20./4. 1905 ab. Farbw.

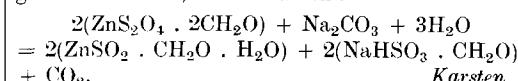
werke vorm. Meister Lucius & Brü-

nning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines

schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats, darin bestehend, daß man eine Lösung von Formaldehydzinkhydrosulfat mit einem Alkali in solcher Menge versetzt, daß das Reduktionsvermögen der Lösung gegenüber Indigosulfosäurelösung verschwindet. —

Das Verfahren ermöglicht die Isolierung der Formaldehydsulfoxylsäure, die bisher nur als Natriumsalz durch fraktionierte Kristallisation aus den bei der Umsetzung von Hydrosulfat und Formaldehyd entstehenden Gemischen ausgeschieden werden konnte, oder indem man bei der Umsetzung gleichzeitig Natronlauge zusetzte und das gebildete neutrale Sulfit mit Alkohol ausfällt. Das nach vorliegendem Verfahren gewonnene Zinksalz ist eine schwerlösliche Verbindung, die sich an der Luft unverändert hält. Die Umsetzung scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



*Karsten.*

#### Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat.

(Nr. 170 534. Kl. 12o. Vom 5./7. 1904

ab. Dr. Simon Gärtnér in Halle a. S.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer festen Modifikation des Chlorals aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einwirkung der Schwefelsäure unterbricht, sobald das in Wasser lösliche feste Chloral entstanden ist, indem man das Reaktionsprodukt nacheinander mit verdünnten Säuren und Wasser behandelt. —

Während Chloral selbst mit konz. Schwefelsäure nach Liebig in zwei Phasen zunächst flüssiges wasserfreies Chloral und dann eine wasserunlösliche Masse ergibt, wird nach vorliegendem Verfahren aus Chloralhydrat oder Chloralalkoholat vor der Bildung des flüssigen wasserfreien Chlorals das neue feste Produkt erhalten, das dem nach Patent 165 984 erhaltenen ähnlich ist, ohne daß die Identität feststeht. Man kann die Reaktion an dieser Stelle durch Ablauenlassen der Schwefelsäure unterbrechen und das Produkt in der angegebenen Weise aufarbeiten. Es hat die Zusammensetzung des Chlorals und soll als Hypnotikum und Anästhetikum verwendet werden.

*Karsten.*

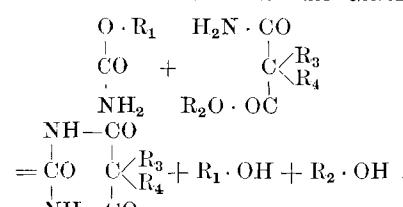
#### Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten.

(Nr. 171 294. Kl. 12p. Vom 3./12. 1904 ab. Chemische Fabrik

auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Barbitursäure und deren C-Alkylderivaten, darin bestehend, daß man Malonaminsäureester bzw. deren Alkylsubstitutionsprodukte in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln mit Urethanen kondensiert. —

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Frühere Zusatzpatente 165 281 und 166 359 s. diese Z. 19, 394 u. 1102 [1906].

Gegenüber dem Verfahren nach dem Patent 146 496 und dem französischen Patent 344 980 wird hier der Ringschluß durch Einwirkung zweier unsymmetrischer Verbindungen bewirkt. Die neue Synthese war umso weniger vorauszusehen, als die Urethane bisher überhaupt nicht zu Ringschlüssen benutzt worden und außerdem als zersetzbare Körper bekannt sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 170 907. Kl. 12p. Vom 10./1. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

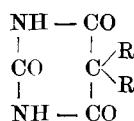
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren mit Lösungen von Schwermetallsalzen erhitzt. —

Von dem Verfahren des engl. Pat. 22 967/1903, das dieselbe Ersetzung von Schwefel durch Sauerstoff betrifft, unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß keine Oxydationsmittel benutzt werden. Das Verfahren ist analog der Überführung von Phenylsulfopharnstoff in Phenylharnstoff, die indessen nicht allgemein, sondern nur mit bestimmten Salzen durchführbar ist, während andere Salze andere Reaktionen hervorrufen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 173 241. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 13./5. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man 5-Dialkyl-2-thio-4-imino-6-oxyprymidine so lange mit nicht oxydierend wirkenden Säuren behandelt, bis nicht nur die Iminogruppe, sondern auch der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist. —

Während nach dem Verfahren des amerikanischen Patentes 751 724 zum Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff mit Oxydationsmitteln behandelt wurde, ist dies nach vorliegendem Verfahren nicht erforderlich. Vielmehr bilden sich direkt die wertvollen Dialkylbarbitursäuren

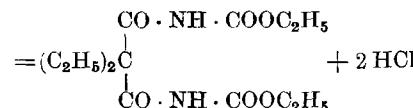
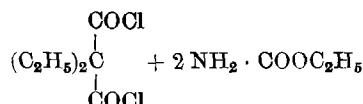


Die Möglichkeit, den Schwefel durch bloßes Erhitzen mit Säuren glatt abzuspalten, war nicht vorauszusehen. *Karsten.*

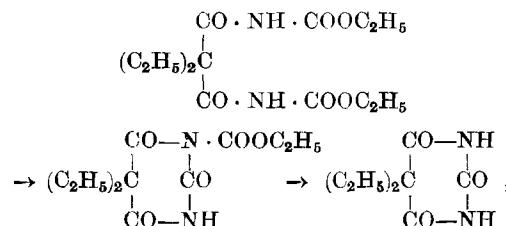
**Dasselbe.** (Nr. 171 992 Kl. 12p. Gruppe 7. Vom 14./7. 1904 ab. Dr. Wilhelm Traube in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane mit Metallalkoholaten in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Alkohol erhitzt. —

Die Dialkylmalonyldiurethane entstehen aus den Dialkylmalonylchloriden und Urethan beispielsweise nach folgender Gleichung:



Die Bildung der Dialkylbarbitursäuren erfolgt wahrscheinlich nach folgendem Schema:



also ähnlich dem Übergang des Trimethylendiurethans in Trimethylenharnstoff, wobei es sich aber um Basen handelt, während die Dialkylmalonyldiurethane sauren Charakter besitzen. *Karsten.*

**Dasselbe.** (Nr. 172 885. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 15./11. 1904 ab. Derzelbe. Zusatz zum Patente 171 992 vom 14./7. 1904; s. vorstehendes Referat.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 171 992 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonyldiurethane statt mit Metallalkoholaten mit alkalischem oder wässrigeren Alkalien oder mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhitzt. —

Die Reaktion verläuft ebenso wie bei dem Verfahren des Hauptpatentes. *Karsten.*

**Dasselbe.** (Nr. 172 886. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 21./3. 1905 ab. Derselbe. Zusatz zum Patente 171 992 vom 14./7. 1904<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 171 992 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonyldiurethane statt mit Metallalkoholaten mit Ammoniak oder mit organischen Basen in der Wärme behandelt. —

Die als Ausgangsmaterial dienenden Dialkylmalonyldiurethane brauchen nicht rein dargestellt zu werden, vielmehr können die Rohprodukte aus Dialkylmalonylchloriden und Urethanen verwendet werden. *Karsten.*

**Dasselbe.** (Nr. 172 404. Kl. 12p. Gruppe 7. Vom 4./2. 1905 ab. Dr. Alfred Einhorn in München. Zusatz zum Patente 165 649 vom 24./11. 1904; s. diese Z. 19, 394 [1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 165 649 geschützten Verfahrens zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man die Dialkylthiobarbitursäuren anstatt mit Mineralsäuren hier mit organischen Säuren oder sauren Salzen, wie Bisulfit, erhitzt. —

Man erhält ebenso, wie beim Verfahren des Hauptpatentes, beim Kochen in ätherischer Lösung oder schneller beim Erhitzen unter Druck die C-C-Dialkylbarbitursäuren. Von Säuren sind z. B. verwendbar Essigsäure, Oxalsäure, Toluolsulfösäure. *Karsten.*

<sup>1)</sup> Siehe obiges Referat, früheres Zusatzpatent 172 885, siehe vorstehendes Referat.

**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren.** (Nr. 172 980. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 11./2. 1905 ab. Firma E. M e r e c k in Darmstadt. Zusatz zum Patente 156 384 vom 12./7. 1903; siehe diese Z. 18, 302 [1905]<sup>1)</sup>.

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 156 384 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren, darin bestehend, daß man an Stelle des Harnstoffs Acylharnstoffe mit Dialkylcyanessigestern in Gegenwart von Metallalkoholaten kondensiert, eventuell unter Ersatz der Metallalkoholate durch die Metalle selbst oder deren Amide. —

Durch das Kondensationsmittel wird gleichzeitig die Acylgruppe abgespalten, indem sich der Alkoholrest des Dialkylcyanessigesters mit der Acylgruppe zu dem entsprechenden Säureester vereinigt. Hierdurch wird die freie Säure unschädlich gemacht, die sonst zu einer Abspaltung der Iminogruppe führen könnte. Dieser Reaktionsverlauf war nicht vorauszusehen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren.** (Nr. 172 979. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 9./12. 1904 ab. Farbwerke vorm.

Meister Lucius & Brüning in Höchsta. M.)

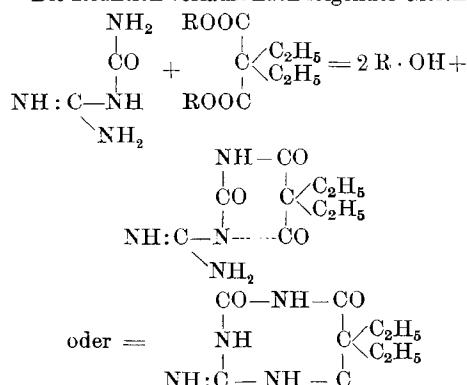
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren, darin bestehend, daß man Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methylalkoholisches Alkaliakoholat kondensiert. —

Die Kondensierbarkeit der Arylguanidine war nicht vorauszusehen, da andere Guanidinderivate, wie Nitroguanidin und Aminoguanidin, im Gegensatz zu Guanidin selbst, nicht mit Dialkylmalonsäureestern kondensierbar sind. Die erhaltenen Produkte sind symmetrisch konstituiert, da sie beim Erhitzen mit Säuren Arylamine abspalten und Dialkylbarbitursäuren liefern, worin ihre praktische Verwendbarkeit liegt. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Guanyldiethylbarbitursäure.** (Nr. 171 147. Kl. 12p. Vom 16./7. 1904 ab. Chemische Fabrik von Heyden, A.-G. in Radebeul bei Dresden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Guanyldiethylbarbitursäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) und Diäthylmalonsäureester in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel erhitzt. —

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung



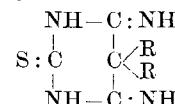
<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 165 222; siehe diese Z. 19, 192 [1906].

Die erstere Formel ist die wahrscheinlichere, da das Produkt beim Behandeln mit Schwefelsäure leicht in Diäthylbarbitursäure übergeht. Das Produkt soll als Arzneimittel und zur Herstellung von solchen Verwendung finden. Mit der Kondensation von Malonsäureestern mit Dicyandiamid (Patent 158 591 s. diese Z. 18, 628 [1905]) kann das Verfahren nicht verglichen werden, da dort ganz andere Produkte entstehen, nämlich Cyanlderivate des Pyrimidins. Übrigens scheint die Reaktion des Patents 158 591 auch mit Diäthylmalonsäureester nicht ausführbar zu sein. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4, 6-dioxy-pyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten.** (Nr. 171 292. Kl. 12p. Vom 27./10. 1903 ab. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von 2-Thio-4, 6-dioxy-pyrimidin und dessen C-Alkylsubstitutionsprodukten, darin bestehend, daß man das 2-Thio-4, 6-diiminopyrimidin bzw. dessen C-Alkylsubstitutionsprodukte mit verseifenden Agentien behandelt. —

Die Ausgangsmaterialien von der Formel



worin R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, werden durch Kondensation von Malonitril bzw. dessen Alkylderivaten mit Thioharnstoff mittels alkalischer Agentien erhalten (Pat. 158 621). *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat.** (Nr. 172 932. Kl. 12p. Gr. 7. Vom 31./5. 1905 ab. F. Hoffmann La Roche & Cie. in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Theobrominnatrium-Natriumformiat, darin bestehend, daß man molekulare Mengen von Theobrominnatrium und wasserfreiem Natriumformiat in wässriger Lösung aufeinander einwirken läßt. —

Das Salz hat nicht die unangenehmen Nebenwirkungen des Theobromins, ohne daß die diuretische Wirkung herabgesetzt wird. Auch hat die Ameisensäure nicht die schädliche Reizwirkung, die sich bei den bereits vorgeschlagenen Salicylsäuredoppelverbindungen zeigt. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung seifenartiger Verbindungen des Phenyldimethylpyrazolons.** (Nr. 171 421. Kl. 30h. Gruppe 2. Vom 29./6. 1904 ab. Dr. Friedrich Eschbaum in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von durch die Haut resorbierbaren, seifenartigen Verbindungen des Phenyldimethylpyrazolons, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Salze des Phenyldimethylpyrazolons mit den hochmolekularen Fettsäuren, wie Ölsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure, Stearinäsure oder deren Gemischen in Neutralfetten gelöst werden, oder daß Lösungen der oben genannten Säuren mit den Neutralfetten mit Phenyldimethylpyrazolon im Verhältnis von zwei zu einem Molekül behandelt werden. —

Die sauren fettsäuren Salze lassen sich im Gegensatz zu den neutralen mit den Neutralfetten beliebig mischen und spalten leicht die Base ab.

Hierdurch wird die Verwendung des Phenylmethylpyrazolons zu Einreibungen behufs Erzielung einer narkotischen und schmerzstillenden Wirkung ermöglicht.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines Mundwassers.** (Nr. 171 874. Kl. 30h. Vom 22./9. 1904 ab. Dr. Gustav Zinsser in Köln-Ehrenfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines Mundwassers, dadurch gekennzeichnet, daß frischgefalltes Magnesiumhydroxyd und Antiseptika, Desodoranzien und Korrigenzien (Thymol, Menthol) mit Wasser zu einer Emulsion verarbeitet werden, welche beim Gebrauch die Mundflüssigkeit neutralisiert, die Mundhöhle desinfiziert und gleichzeitig die Zahnnerven beruhigt. —

Das Mundwasser hat den Vorzug, daß ein Teil der wirksamen Substanzen, insbesondere zwischen den Zähnen, zurückbleibt, wodurch die Wirkung länger dauert. Durch die säureneutralisierende und bakterizide Wirkung wird das Fortschreiten der Karies besser kuriert. Ferner werden die Zementplomben weniger angegriffen als bei anderen Mundwässern.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoësäurealkaminestern.** (Nr. 170 587. Kl. 12g. Vom 16./4. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoësäure, darin bestehend, daß man

1. o- und m-Nitrobenzoësäureester der Alkamine reduziert,
2. o- und m-Aminobenzoësäureester mit Alkaminen erhitzt,
3. o- und m-Aminobenzoësäure mit Alkaminen verestert,
4. o- und m-Aminobenzoësäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit primären und sekundären Aminen umsetzt. —

Die neuen Verbindungen besitzen ebenso wie die Alkaminester der p-Aminobenzoësäure ein hervorragendes Anästhesierungsvermögen. Zugleich besitzen sie auch die wichtige Eigenschaft, mit Säuren Salze von neutraler Reaktion zu bilden, die bei ihrer Verwendung keine Reizwirkung haben.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von o- und m-Aminobenzoësäurealkaminestern.** (Nr. 172 301. Kl. 12g. Gruppe 6. Vom 22./8. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 170 587 vom 16./4. 1905; s. vorst. Referat.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 170 587 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Alkaminestern der o- und m-Aminobenzoësäure, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Nitroester hier die entsprechenden Azooester reduziert. —

Die als Ausgangsmaterialien dienenden o- und m-Aminobenzoësäureaminoalkoholester werden durch Erhitzen von Azobenzoësäurealkylestern mit Alkaminen erhalten. Sie bilden rote Kristalle oder Öle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln und verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Die Umwandlung kann beispielsweise mittels Zinnchlorür geschehen. Als Beispiel ist angeführt die

Darstellung der Alkaminester aus m-Azobenzoylpiperidoäthanol, o-Azobenzoyldiäthylaminoäthanol u. a. Die Produkte dienen als Anästhetika.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von n-alkylierten o- und m-Aminobenzoësäurealkaminestern.**

(Nr. 172 447. Kl. 12q. Gr. 6. Vom 16./11. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 170 587 vom 16./4. 1905<sup>1</sup>.)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 170 587 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von n-alkylierten o- und m-Aminobenzoësäurealkaminestern die gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes zur Anwendung gelangenden o- und m-Aminobenzoësäuren bzw. deren Ester oder Halogenalkylester durch ihr n-Alkylderivate ersetzt. —

Auch die n-Alkylderivate sind ebenso wie die Produkte des Verfahrens des Hauptpatentes durch ihr Anästhesierungsvermögen, namentlich in Form ihrer neutral löslichen und reizlos wirkenden Salze, wertvoll.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern.** (Nr. 172 568. Kl. 12q. Gruppe 6. Vom 11./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoësäurealkaminestern, darin bestehend, daß man p-Aminobenzoësäurealkylester mit Alkaminen erhitzt. —

Beim Erhitzen auf den Siedepunkt des Alkamins bildet sich unter Abspaltung von Alkohol der Alkaminester. Als Beispiele sind angeführt die Bildung der Alkaminester aus p-Aminobenzoësäureäthylester bzw. p-Dimethylamino benzoësäuremethylester und Oxäthylpiperidin, sowie aus p-Aminobenzoësäuremethylester und Oxäthyldiäthylamin. Die Produkte sollen als Lokalanästhetika benutzt werden.  
*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters.** (Nr. 171 453. Kl. 12o. Gruppe 25. Vom 20./4. 1905 ab. Dr. Bertrand Bibus und Dr. Rudolf Schueble in Wien.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung des Salicylsäurementhylesters, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Menthol mit Salicylsäure unter Hindurchleiten eines Gasstromes auf einen den Schmelzpunkt des Gemisches übersteigende, jedoch unter 220° liegende Temperatur erhitzt wird. —

Das erhaltene bisher unbekannte Produkt besitzt einen hohen pharmazeutischen Wert, kann aber auch zu technischen Zwecken als Ausgangsmaterial Verwendung finden. Die bisherigen Verfahren führten nicht zum Ziel, weil bei der Salicylsäure nur von der Säure selbst ausgegangen werden konnte, die eine geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit besitzt, so daß hohe Temperaturen notwendig waren, bei denen die Salicylsäure und vor allem auch das Menthol selbst zerstört wurde, oder bei denen Nebenprodukte entstanden. Die Schwierigkeit bei der Salicylsäure ist noch größer als bei anderen Säuren, bei denen die geringe Esterifizierungsgeschwindig-

<sup>1</sup>) Siehe obiges Referat früheres Zusatzpatent 172 301, siehe vorstehendes Referat.

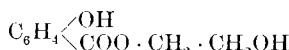
keit des Menthols durch die größere der Säuren oder die Verwendung von Säure, Chlorid oder Anhydrid ausgeglichen werden kann. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremono-glykolestern.** (Nr. 173 776. Kl. 12q. Gr. 3.

Vom 21./4. 1905 ab. *B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a f a b r i k* in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester, darin bestehend, daß man salicylsaure Salze mit Äthylenhalogenhydrinen behandelt. —

Der bisher unbekannte Ester



soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden, da er wegen seines niedrigen Schmelzpunktes ( $37^\circ$ ) bereits bei Körpertemperatur in öligem Zustand übergeht und deshalb hervorragend für äußerliche Anwendung bei rheumatischen Krankheiten geeignet ist. Er ist vollständig geruchlos, frei von Reizwirkung und wasserlöslich. *Karsten.*

**Verfahren, Salicylsäure und deren Verbindungen vollkommen fettlöslich zu machen.** (Nr. 173 789.

Kl. 30h. Gr. 9. Vom 13./4. 1905 ab. *Dr. E m i L L o n n e r* in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren, Salicylsäure und deren Verbindungen vollkommen fettlöslich zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Form von wässrig-alkoholischen Lösungen mit Fetron, welches mit einem Zusatz von Lanolinum anhydricum versehen ist, mischt. —

Im Gegensatz zu anderen Salicylsäuresalben bleiben die Salicylsäure und deren Verbindungen vollständig in Fett gelöst, ohne daß Beimengungen notwendig sind, die auf die Haut eine Reizwirkung ausüben können. Die gelöste Salicylsäure bzw. ihre Verbindungen werden vollständig von der Haut aufgenommen. Das benutzte Fetron ist ein Gemenge von Stearinsäureanilid und amerikanischer Vaseline. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Kondensationspro-**

**dukten der Gallussäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Ure-**

**thanen.** (Nr. 171 788. Kl. 12o. Gruppe 17.

Vom 23./12. 1904 ab. *Dr. A r n o l d V o s -*

*w i n k e l* in Berlin. Zusatz zum Patente

160 273 vom 6./11. 1903<sup>1)</sup>; s. diese Z. 18, 1364

[1905].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 160 273 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Kondensationsprodukten einer aromatischen Oxy-carbonsäure mit Formaldehyd und Harnstoff oder mit Formaldehyd und Urethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Gewinnung der Gallussäurederivate bei dem Verfahren des Hauptpatents das Tannin durch Gallussäure ersetzt, wobei an Stelle von 1 Mol. Tannin 2 Mol. Gallussäure zur Anwendung gelangen. —

Reaktionsprodukte aus 2 Mol. Harnstoff mit 3 Mol. Formaldehyd, ferner 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Formaldehyd sind bekannt, andererseits auch eine Methylengallussäure aus 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Gallussäure. Es war daher nicht vorauszusehen, wie Gallussäure mit Harnstoff und Form-

aldehyd gleichzeitig reagieren würde. Es reagieren tatsächlich je 2 Mol. Gallussäure und Formaldehyd mit 1 Mol. Harnstoff unter Bildung einer Methylen-Harnstoffgallussäure der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_2$ . *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylver-**

**bindungen des Guajakols, Kreosots und deren**

**Derivaten.** (Nr. 171 790. Kl. 12q. Vom 6./5.

1906 ab. *F a r b e n f a b r i k e n v o r m .*

*F r i e d r . B a y e r & C o .* in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkyloxyacetylverbindungen des Guajakols, Kreosots und deren Derivaten, darin bestehend, daß man Guajakol bzw. Kreosot oder ihre Derivate mit Hilfe von Alkyloxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert. —

Während die freien Phenoläther bei der Resorption durch die Haut stark giftig und reizend sind und andere Derivate nicht genügend resorbierbar bzw. überhaupt nicht spaltbar sind, sind die vorliegenden Produkte durch ihre Ungiftigkeit, Geruchlosigkeit und große Resorptionsfähigkeit zur äußerlichen Verwendung sehr geeignet. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung einer Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$**

**aus Pulegon.** (Nr. 173 775. Kl. 12p. Gr. 15.

Vom 20./2. 1904 ab. *Dr. F. W. S e m m l e r* in Greifswald.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer Base der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  aus Pulegon, darin bestehend, daß Pulegonhydroxylamin mit Salzsäure, event. unter Erwärmung behandelt wird.

Die Reaktion besteht in einer Wasserabspaltung unter Verkuppelung der NH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom. Die aus der salzauren Lösung abgeschiedene und durch das Pikrat gereinigte Base siedet unter 8 mm Druck bei  $91^\circ$ . Sie soll als Ausgangsmaterial für pharmazeutische Präparate Verwendung finden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparats.** (Nr. 173 013. Kl. 30h. Gr. 8. Vom 4./11. 1904 ab.

*Dr. E r n s t L a v e s* in Hannover.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Eisenpräparats, welches zur Herstellung wohlschmeckender, haltbarer, klarer Eisenalbuminatlösungen geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Eisenalbuminat in trockenem oder feuchtem Zustande Eisenoxydsaccharat oder Eisenhydroxyd und Zucker zusetzt. —

Das Präparat ist im Gegensatz zu anderen Eisenalbuminatlösungen eine im durchfallenden Lichte klare, wohlschmeckende, neutrale Lösung, die dausrnd haltbar ist, ohne zu gelatinieren. Andere Lösungen sind stets alkalisch, schmecken seifig und gelatinieren bald, wenn sie nicht viel freies Ätzalkali enthalten. Dies ist auf den Zusatz von Eisenzucker zurückzuführen, während der schon früher vorgeschlagene Zusatz von Zucker zwar das Gelatinieren verlangsamt, aber nicht hindert. Die Unterschiede der verschiedenen Präparate, insbesondere auch hinsichtlich ihrer Haltbarkeit bei höherer Temperatur, sind tabellarisch zusammengestellt. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Seidenfibroinpepton.**

(Nr. 170 520. Kl. 53i. Vom 24./12. 1904 ab.

*A. - G. für Anilin - F a b r i k a t i o n* in Berlin.)

<sup>1)</sup> Frühere Zusatzpatente 164 612 und 165 980; s. diese Z. 19, 395 und 583 (1906).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Seidenfibroinpepton, darin bestehend, daß man Seidenfibroin mit Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure behandelt, die Säuren nach erfolgter Peptonisierung in Form unlöslicher Sulfate bzw. Phosphate abtrennt und das in Lösung zurückbleibende Pepton durch Eindampfen, vorteilhaft im Vakuum, isoliert.

Das Seidenfibroinpepton würde, da Abfallseide leicht zu beschaffen ist, und das Pepton im Gegensatz zu sämtlichen bisher bekannten Eiweißkörpern die Gerinnung des Blutes nicht aufhebt und daher subkutan angewendet werden könnte, als Nährpräparat eine Rolle spielen können. Dem stand aber die bisher allein bekannte kostspielige Darstellungsmethode entgegen, die eine Behandlung mit Salzsäure, Destillation unter vermindertem Druck und Zersetzung des verbliebenen salzsauren Salzes mit Silbercarbonat erforderte. Die Möglichkeit, die Salzsäure durch Schwefelsäure und Phosphorsäure zu ersetzen, war nicht vorauszusehen, da schon bei der Salzsäure die Ausführbarkeit von der sehr genauen Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen abhängt, und z. B. Schwefelsäure gleicher Konzentration wie die verwendbare Salzsäure das Fibroin überhaupt nicht löst. Bei der Schwefelsäure ist der Einfluß von Differenzen in Zeitdauer und Temperatur zudem weit geringer.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung haltbarer Salzsäurepepsin-präparate.** (Nr. 172 862. Kl. 30h. Gr. 7. Vom 23. /7.1904 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung haltbarer Salzsäurepepsin-präparate, darin bestehend, daß Pepsin mit Betainchlorhydrat innig vermengt wird. —

Es ist unmöglich, die aus Salzsäure und Pepsin gewonnenen Präparate unzerstört aufzubewahren. Ferner ist es nicht möglich, trockene Präparate durch Zumischung erheblicher Mengen von wässriger Salzsäure zu Pepsinpulver herzustellen. Nach vorliegendem Verfahren kann dagegen ein völlig haltbares Pepsinsalzsäurepräparat mit beliebigem Säuregehalt erhalten werden. Das Betainchlorhydrat besitzt völlige Ungefährlichkeit und dabei einen sehr angenehmen, mehr fruchtartigen als mineral-sauren Geschmack. Zur Herstellung von wasserlöslichem Pepsin genügt ein sehr geringer Zusatz von Betainchlorhydrat. Man erhält ein tadelloses Präparat, wenn man  $97\frac{1}{2}$  T. Pepsin mit  $2\frac{1}{2}$  T. Betainchlorhydrat innig mengt.

Wiegand.

**Dasselbe.** (Nr. 172 863. Kl. 30h. Gr. 7. Vom 21./4. 1905 ab. Dieselbe. Zusatz zum Patente 172 862 vom 23. Juli 1904; siehe vorst. Ref.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung haltbarer Salzsäurepepsin-präparate, darin bestehend, daß Pepsin mit Chlorhydraten aliphatischer Aminosäuren, welche für den Organismus indifferent sind, mit oder ohne Zusatz anderer pulverförmiger Körper innig verrieben wird. —

Auch die Chlorhydrate von Glykokoll, Alanin, Leucin usw. sind zur Herstellung der Pepsinpräparate geeignet.

Wiegand.

**Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der Cholsäure.** (Nr. 171 485. Kl. 12o. Gruppe 11. Vom 1./1. 1905 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der

Quecksilbersalze der Cholsäure, dadurch gekennzeichnet, daß nicht zu verdünnte Lösungen cholsaurer Salze mit möglichst neutralen Lösungen der Quecksilbersalze organischer Säuren versetzt werden. —

Die Umsetzung von Quecksilberchlorid mit cholsaurem Kalium liefert kein cholsaures Quecksilberoxyd, weil sich das Produkt nicht isolieren läßt, vielmehr erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Sulfat und Nitrat lassen sich ebenfalls nicht verwenden, da dabei basische Salze entstehen, die das Produkt verunreinigen und zur therapeutischen Verwendung ungeeignet machen. Bei den Quecksilbersalzen der organischen Säuren fallen diese Übelstände weg; besonders geeignet sind die Salze der Essigsäure, weil die durch Dissoziation entstehende geringe Menge Essigsäure keine Cholsäure auffällt. Man kann daher sowohl das Quecksilbersalz als auch das Quecksilberoxydsalz herstellen, die beide therapeutisch verwendet werden sollen und sich durch ihre milde Wirkung auszeichnen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.** (Nr. 173 240. Kl. 12o. Gr. 25. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl, dadurch gekennzeichnet, daß man Santelöl mit Kohlensäureestern, Phosgen oder Anhydriden, Chloriden oder Estern der einbasischen aromatischen Säuren in Umsetzung bringt. —

Die erhaltenen Ester haben nicht den unangenehmen Geschmack des reinen Santelöles, sowie des Acetyl-derivates und des sauren Phtalsäureesters. Auch reizen sie die inneren Organe nicht, was hauptsächlich auf ihrer schweren Spaltbarkeit beruht.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung einer Salbengrundlage.**

(Nr. 172 579. Kl. 30h. Gr. 9. Vom 21./10. 1905 ab. Dr. Leopold Sarason in Hirschgarten b. Berlin.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung einer weichen und gleichmäßigen Salbengrundlage aus Glycerin, dadurch gekennzeichnet, daß man eine heiß bereitete Auflösung von Oleinnatronseife in Glycerin bis zum Erkalten agitiert.

2. Eine Abänderung des unter 1. genannten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man eine starre Lösung von Oleinnatronseife in Glycerin hobelt und verreibt. —

Stearinnatronseife einerseits und Kaliseife andererseits sollen angeblich zu dem gewünschten Produkt nicht führen. Die Salbengrundlage ist von der Konsistenz des Schweinfettes, wird von der Haut leicht resorbiert und eignet sich zur Aufnahme vieler Arzneistoffe.

Wiegand.

**Verfahren zur Herstellung nicht trocknender, luftabschließender Pflaster- und Salbengrundlagen.**

(Nr. 169 491. Kl. 30h. Vom 27./11. 1904 ab. Dr. Willy Loebell in Klein-Zschachwitz an der Elbe.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung nicht trocknender, luftabschließender Pflaster- und Salbengrundlagen, dadurch gekennzeichnet, daß reines Viscin mit nichtflüchtigen Ölen oder Fetten, Wachsen, Harzen, Gummi, nichtflüchtigen Alkoholen, nichtflüchtigen Fettsäuren, Cholesterin (deren Seifen

und Estern), nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen nichtflüchtigen Destillationsprodukten bituminöser Mineralien behandelt wird. —

Zur Herstellung einer Salbengrundlage werden 60 g Viscinum purum und 40 g Lanolinum anhydr. erwärmt und miteinander gemischt. Das Verhältnis kann vielfach geändert werden, es wird je nach Wahl des Zusatzmittels ein zähes, geschmeidiges, klebriges, salbenartiges oder flüssiges Produkt erhalten. Die Präparate eignen sich ausgezeichnet für die Heilung von Brandwunden, Ekzemen usw.

Wiegand.

#### Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Eklampsie.

(Nr. 169 492. Kl. 30h. Vom 11./4. 1905 ab. Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering] in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Eklampsie, dadurch gekennzeichnet, daß man Tiere mit Aufschwemmungen frischer oder getrockneter Plazenten ekklamtischer Individuen bzw. mit den aus solchen Plazenten gewonnenen Giften systematisch behandelt und aus dem Blut der Tiere Serum bereitet oder den Tieren Milch entnimmt und die letztere eventuell zu geeigneten Präparaten verarbeitet. —

Das Gift kann durch Wasser, schwach alkalische oder schwach saure Flüssigkeiten extrahiert werden und aus diesen Lösungen dann durch Alkohol, Ammoniumsulfat usw. gefällt und weiter gereinigt werden.

Wiegand.

## I. 7. Gerichtliche Chemie.

#### Rudolf Schenck und E. Scharff. Über eine Methode zum Nachweis sehr kleiner Mengen von weißem Phosphor.

(Berl. Berichte 39, 1522—1528. 21./4. [28./3.] 1906. Marburg.)

Weißer Phosphor konnte bisher nach dem Verfahren nach Mitscherlich neben Phosphorsulfür nicht nachgewiesen werden, da letzteres ebenfalls Leuchterscheinungen zeigt. Verff. beseitigten diese Schwierigkeit durch den Nachweis, daß weißer Phosphor, selbst in äußerst geringen Mengen, die Luft ionisiert, während beim Sesquisulfür, selbst wenn es leuchtet, keine Leitfähigkeit auftritt. Der dazu benutzte, in Abbildung vorgeführte Apparat besteht im wesentlichen aus einem gläsernen Gefäß zur Entwicklung von Phosphorluft und einem Elektroskop. Mit Hilfe des Verfahrens gelingt der sichere Nachweis von Mengen bis 0,004 mg Phosphor neben größeren Mengen Phosphorsulfür. Der Apparat eignet sich nicht nur zum gerichtlichen Phosphornachweis, sondern auch zur hygienischen Beurteilung der Luft in Betrieben, wo Phosphor verarbeitet wird. C. Mai.

#### C. Arnold und G. Werner. Zur schnellen Unterscheidung von Tier- und Menschenblut.

(Apothekerztg. 21, 220. 21./3. 1906. Hannover.)

Die Verff. haben die in der Fachpresse sehr gerühmte Methode L. van Italiens zur schnellen Unterscheidung von Menschen- und Tierblut, die auf dem verschiedenen Verhalten beider, besonders vorbereiteter Blutlösungen zu Wasserstoffsuper-

oxydlösung beruhen soll, nachgeprüft und gefunden, daß leider keine wesentlichen, strengen Unterschiede bestehen. Die van Italiensche Methode ist sonach nicht brauchbar. Fritzsch.

#### L. van Italiens. Über Blutkatalasen.

(Ber. pharm. Ges. 16, 60—65. 9./2. 1906. Utrecht.)

Die ausgeführten Versuche haben ergeben, daß die Blutkatalasen der verschiedenen Tierarten nicht identisch sind und auch verschiedene Beständigkeit gegen Hitze aufweisen. Werden 5 ccm Blutlösung 1 : 1000 eine halbe Stunde auf 63° erhitzt und nach dem Abkühlen auf 15° nach Zusatz von 3 ccm 1%iger neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung in ein Gäröhrchen gebracht, so zeigt sich bei Menschen- und Affenblut noch Sauerstoffentwicklung, während dies bei Blut anderer Tiere nicht mehr der Fall ist. Durch Einwirkung von 1 ccm Blut auf eine 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung bei 0° und 760 mm Druck wurden beim Menschen 710, Affen 706, Pferd (venös) 288, Pferd (arteriell) 438, Rind 136, Ziege 58, Taube 4 ccm Sauerstoff erhalten.

C. Mai.

#### A. J. J. Vandevelde. Über die Bestimmung der Giffigkeit chemischer Verbindungen durch die Bluthämolyse. III.

(Chem.-Ztg. 30, 296—297. 4./4. 1906. Gent.)

Es wurden eine Reihe von Äthrolen höherer Alkohole und ihrer Abkömlinge geprüft und die Ergebnisse tabellarisch angeführt. Es geht daraus hervor, daß die Äthrole keine höhere Giffigkeit besitzen als die gewöhnlichen ätherischen Öle. Das Heptin  $C_7H_{12}$  ist 82 mal giftiger als Äthylalkohol. Die Giffigkeit erhöht sich mit der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ester; dagegen ist die Giffigkeit stärker bei Ameisen-, Essig- und Propionsäure als bei Buttersäure. Bei den Säuren mit 5 oder mehr C-Atomen treten die Gesetzmäßigkeiten der Alkohole wieder auf.

Bei den Estern findet sich gleiche Giffigkeit bei Ameisensäurepropyl- und Propionsäuremethylester, während Essigsäureäthylester weniger giftig ist. Die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt für die Ester mit 6 C-Atomen. C. Mai.

#### C. Reichard. Über eine neue Reaktion des Kokains.

(Pharm.-Ztg. 51, 168. 21./2. 1906.)

Eine Messerspitze  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol wird mit 2—3 ccm Salzsäure und einigen Nickelsulfatkristallen erwärmt, ein Tropfen des Filtrates ausgebreitet und unter Vermeidung jeder Bewegung etwas Kokainchlorhydrat in die Mitte des etwa 1 cm messenden Kreises gebracht. Nach einigen Minuten wird zuerst vorsichtig und mit Unterbrechung, darauf stärker erwärmt, wobei die Mitte des Kreises eine hellblaue Färbung annimmt, die in der Kälte nach einiger Zeit verschwindet und beim erneuten Erwärmen, wieder entsteht und die bei künstlicher Beleuchtung grün erscheint. Nach dem Verschwinden der Blaufärbung in der Kälte erscheint die Stelle, wo sich das Alkaloid befand, als glänzender Firnis. Durch Ammoniak und Alkalien wird die Blaufärbung sowie die glänzende Harzmasse zerstört. C. Mai.

#### C. Reichard. Über eine Morphinreaktion.

(Pharm. Centralh. 47, 247—249. 29./3. 1906.)

Beim Erwärmen von Morphin mit einigen Tropfen 35%iger Formaldehydlösung bis fast zur Trockene

und Verreiben der noch nach Formaldehyd riechenden Masse mit 1 Tropfen Zinnchlorürlösung entsteht bei vorsichtigem Erhitzen in der anfangs farblosen Masse ein immer dunkler werdender violetter Fleck, der zuletzt fast schwarz und unbegrenzt haltbar ist. Schwefelsäure erteilt dem violetten Fleck eine Blaufärbung, die nach kurzer Zeit in Bräunlich und beim Erhitzen wieder in Blau übergeht. Durch Salzsäure wird der violette Fleck entfärbt. Schwefelsäure bewirkt in dem entfärbten Trockenrückstand gleichfalls Blaufärbung. Mit Natronlauge werden die violetten Flecken gelblich bis rötlich, der Rückstand wird durch Schwefelsäure aber nicht blau. Durch Ammoniak werden die violetten Flecken nicht merklich verändert.

Alkalische Morphinlösungen geben die Reaktion nicht; sie müssen zuvor mit Salzsäure neutralisiert werden.

C. Mai.

## I. 9. Photochemie.

**H. Krüß. Die Starklichtphotometrie.** (J. Gasbel. u. Wasserversorg. 49, 109—113, 137—143 [1905].)

Die Mitteilungen beziehen sich auf Rauchglasphotometer, auf den Photometerkopf mit Sektoren Scheiben auf das Polarisationsphotometer, auf die Schwächung des Lichtes durch Dispersionslinsen sowie auf den dioptrischen Lichterstreuer. Bei Verwendung all dieser Mittel genügt eine kurze Photometerbank, es muß aber stets große Sorgfalt auf die Fernhaltung falschen Lichtes, welches durch Reflexe an Wänden und Decken entstehen kann, aufgewendet werden. Sämtliche beschriebenen Vorrichtungen enthalten keine neuen lichtschwächenden Mittel, sondern es ist nur versucht worden, gute bewährte Einrichtungen so anzurichten, daß sie den Zwecken der technischen Photometrie entsprechen. Das Rauchglasphotometer ist kompakt und sehr bequem in der Anwendung, nur ist Sorge zu tragen für eine gleichmäßige Absorption der verschiedenfarbigen Strahlen. Das Polarisationsphotometer gestattet selbst bei Verzicht auf die Benutzung des Lummer-Brodhurstschen Würfels nicht nur, wie das Rauchglasphotometer eine Abschwächung auf wenig bestimmte Stufen, sondern in beliebiger Größe, dafür muß aber die der Ablesung an der Gradteilung entsprechende Lichtschwächung aus einer Tabelle entnommen werden. Die Benutzung der Sektoren Scheiben ist mit der einzigen Ausnahme der Anwendung auf Wechselstrombogenlampen vollkommen einwandfrei; man hat hier nur ein Uhrwerk von Zeit zu Zeit aufzuziehen. Die Anwendung von Dispersionslinsen läßt bei genügender Abblendung falschen Lichtes eine erhebliche Verschiedenheit und Größe der Abschwächung zu; jedoch ist eine wenn auch nicht sehr schwierige Ausrechnung des Messungsresultates erforderlich. Letztere Arbeit umgeht man vollständig durch Benutzung des dioptrischen Lichterstreuers, der aber naturgemäß immer nur einige bestimmte Stufen der Lichtschwächung gestattet.

—g'

**F. Farrell. Herstellung von Photographieen auf Seide.**

(Seide 11, 219 [1906].)

Der Seidenstoff wird zunächst gewaschen. Danach

taucht man die Seide in ein Bad aus  $\frac{1}{2}\%$  Natriumnitritlösung unter Zusatz von 1% Schwefelsäure bestehend. Die Behandlung wird in einem dunkeln oder durch künstliches Licht etwas belichteten Raum vorgenommen. Den Stoff beläßt man etwa 6 Stunden in der Flüssigkeit. Darauf wird gut gespült, geschleudert und in gestrecktem Zustande bei mäßiger Temperatur im Dunkeln getrocknet. Beim Aussetzen der Lichteinwirkung werden die belichteten Teile des vorbereiteten Gewebes derart verändert, daß sie mit alkalischen Phenollösungen keine gefärbten Verbindungen mehr zu liefern imstande sind, während die vom Lichte nicht getroffenen Stellen dieses Vermögen nicht eingehußt haben. Daraus geht hervor, daß die Belichtung unter einem photographischen Diapositiv und nicht unter dem Negativ geschehen muß. Die besten Ergebnisse beim Entwickeln erhält man bei einer Temperatur von 25—30° mit  $\frac{1}{2}\%$ iger Phenollösung in  $\frac{1}{2}\%$ iger Natron- oder Kalilauge. Letztere übt auf die Seidenfaser während der kurzen Entwicklungsdauer keine Wirkung aus.

Mässot.

**A. L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Zusammensetzung der mit Kaliumbichromat imprägnierten und durch Licht unlöslich gemachten Gelatine und über die Theorie dieses Vorganges.** (Collegium 1905, 369—372, 374—377. 18./11.)

Die Verff. ziehen aus ihren Untersuchungsergebnissen folgende Schlüsse: 1. Unter dem Einfluß des Lichtes wird Kaliumbichromat in Chromoxyd und Kali zerlegt, letzteres verbindet sich mit noch unverändertem Bichromat zu neutralem Salz. 2. Durch Einwirkung von Chromoxydsalzen unlöslich gemachte Gelatine hat andere Eigenschaften wie solche, welche mittels Kaliumbichromat hergestellt ist. Die Aufnahme des Chroms scheint in 2 Phasen zu erfolgen. Ein unveränderliches Quantum von 3,5% wird sowohl aus Chromoxydsalzen als aus Bichromat aufgenommen; bei letzterem kommt noch ein veränderliches Quantum hinzu, das von der Dauer der Lichtwirkung abhängt und durch die Reduktion des Bichromats mittels der organischen Substanz und des Lichtes gebildet wird. 3. Die Menge des aufgenommenen Chromoxydes wächst mit der Dauer der Lichtwirkung, ist ihr aber nicht proportional. In dem Maße, als sich neutrales Chromat bildet, tritt eine Verlangsamung der Chromoxydaufnahme ein. 4. Die Bildung von chromsaurem Chromoxyd scheint nur sehr partiell zu sein. Wegen der Unbeständigkeit dieser Substanz ist eine Bestimmung nicht sehr genau.

Schröder.

**A. L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Zusammensetzung der Gelatine, die durch Licht bei Gegenwart von Chromsäure und den wichtigsten sauren chromsauren Salzen unlöslich gemacht ist.** (Collegium 1905, 377—379. 25./11.)

Verff. haben Chromsäure und die Bichromate von Ammonium, Kalium, Natrium, Lithium, Kupfer, Zink, Baryum, Blei, Aluminium und Eisen während gleicher Zeiten auf Gelatine einwirken lassen und die Mengen von Chrom bestimmt, welche aus der Gelatine durch Ammonium auswaschbar, und welche nicht auswaschbar sind. Es hat sich gezeigt, daß die Chromsäure und das Ammoniumbichromat viel leichter durch das Licht reduziert werden als die übrigen. Letztere zersetzen sich ungefähr gleich

schnell. Außerdem werden manche der Metalloxyde, namentlich das Eisen, in beträchtlichen Mengen von der Gelatine zurückgehalten. *Schröder.*

**Verfahren zur Herstellung von rauchfreien, nicht explosiven Leuchtsätzen.** (D. R. P. 170 549. Vom 8./1. 1903 ab. Zusatz zum Patent 133 690. Gekawerke, A.-G. in Hanau, und Dr. Krebs in Offenbach.)

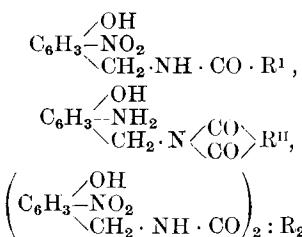
Das Patent bezweckt die Herstellung von Blitzlicht- und Zeitlichtpulvern. Zur Herstellung eines Blitzlichtpulvers mischt man 100 T. Magnesium oder Aluminium oder auch beide Metalle zusammen, von jedem die Hälfte, und gibt hierzu 200 T. Nitrate, 10 T. Silikate der Alkalien oder alkalischen Erden oder anderer Metallsilikate und 3 bis 5 T. amorphen Phosphor. Diese Mischung gibt ein Blitzlichtpulver, welches außerordentlich schnell und rauchlos verbrennt, sehr aktinisch ist und dessen Verbrennungsprodukte absolut giftfrei sind.

Zur Herstellung des Zeitlichtpulvers nimmt man 100 T. Magnesium oder Aluminium oder auch von beiden Metallen 100 T. zusammen, vermischt dieselben mit 250 T. Nitraten, 100 T. Silikaten der Alkalien, alkalischen Erden oder anderen Metallsilikaten und 2—4 T. amorphem Phosphor. Dieses Pulver kann zur Herstellung von Zeitlichtpatronen von 2—60 Sekunden Brenndauer benutzt werden.

*Cl.*

**Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin.** (Nr. 167 572. Kl. 12q. Vom 5./1. 1905 ab. Dr. Alfred Einhorn in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin, darin bestehend, daß man m-Nitro-o-oxybenzylamin reduziert oder die m-Nitro-o-oxybenzylacylamine ein- und mehrbasischer Säuren der Formeln



in die m-Aminoverbindungen überführt und diese durch Hydrolyse in die entsprechenden Säuren und m-Amino-o-oxybenzylamin in einer oder in zwei getrennten Operationen zerlegt. —

Das m-Amino-o-oxybenzylamin ist ein wertvoller photographischer Entwickler, was bisher nicht

bekannt war, da zwar einige, aber keineswegs alle m-Amino-o-oxybenzylverbindungen als photographische Entwickler dienen können und Benzylaminabkömmlinge in dieser Richtung überhaupt noch nicht geprüft worden sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzeuges für Bilder, Photographien und dgl.** (Nr. 168 124. Kl. 22g. Vom 1./4. 1905 ab. Dr. Gustav Seile in Brandenburg a. H.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines Überzeuges auf Bildern, Photographien usw. unter Verwendung von Kollodium, dadurch gekennzeichnet, daß diesem ein Zusatz von Xylool oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen gemacht wird, zum Zwecke, dem Überzug eine matte Oberfläche zu geben. —

Die Kollodiumanstriche bzw. Schutzhäutchen sind hochglänzend, was häufig bei Bildern nicht gewünscht wird. Die nach vorliegendem Verfahren hergestellten Überzüge besitzen eine glatte Oberfläche, die aber in demselben Maße durchsichtig und wasserdicht ist, wie die bisherigen Kollodiumüberzüge. Das stumpfe Aussehen der vorliegenden Überzüge ist darauf zurückzuführen, daß das Kollodiumhäutchen unter dem Einflusse des Xyolos ein Korn erhält, welches ihm den Glanz nimmt. *Wiegand.*

**Verfahren zur Darstellung einer als Färbemittel und für photographische Zwecke geeigneten Verbindung des Caramels.** (Nr. 168 300. Kl. 22e. Vom 17./1. 1905 ab. Theodor David Lichtenstein in London.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer als Färbemittel und für photographische Zwecke geeigneten chemischen Verbindung des Caramels, dadurch gekennzeichnet, daß Caramel mit Natriummetaborat oder einem anderen geeigneten Borat gelöst oder in geschmolzenem Zustande gemischt und das Gemisch erhitzt. —

Das Präparat vermeidet den Übelstand des gewöhnlichen Caramels, bei Färben von gerbsäurehaltigen Extrakten durch die Gerbsäure ausgefällt zu werden, was nur durch Zusatz von Ätznatron vermieden werden konnte, durch welches die Gerbsäure neutralisiert wird und die Eigenschaften des Extraktes verändert werden. Auch ist das Präparat im Gegensatz zum Caramel nicht hygrokopisch. Die Verbindung kann auch als Belag für photographische Negativplatten verwendet werden, um die Reflexion und Zerstreuung der Lichtstrahlen an der hinteren Fläche der Glasplatte zu verhindern, indem es die Strahlen absorbiert. Bei der Entwicklung schädigt es die Entwicklungsflüssigkeit nicht. *Karsten.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Neu-York.** Die bereits früher erwähnte **Currier trade-mark bill** ist von dem Kongreß in Washington angenommen worden und am 1./7. 1906 in Kraft getreten.

Von der weitesttragenden Bedeutung ist die Bestimmung, welche die Commissioners of Patents anweist, die verschiedenen Warenarten in Klassen einzuteilen, und daß es gestattet sein soll, eine Handelsmarke, welche für verschiedene derselben Klasse gehörige Warenarten benutzt wird, nur einmal zu registrieren. Damit ist zweifellos einem sehr drin-