

oxyd durch Oxydation an der Luft braunes Manganihydroxyd, das sich auf Zusatz eines mäßigen Überschusses von Schwefelsäure unter intensiver Rotfärbung auflöste. Bei Ausdehnung dieser Methode auf aromatische Amine ergaben sich je nach der Natur des betr. Amino verschiedene Färbungen und Farbübergänge. Als Gesetzmäßigkeit stellte sich heraus, daß Nitroverbindungen keine Farblösung gaben, und daß irgend eine Färbung überhaupt nur dann eintrat, wenn wenigstens einer der Aminowasserstoffe unbesetzt war, und das den einen Aminwasserstoff ersetzende Radikal einen Säurecharakter hatte. Diese letzte Beobachtung läßt also ebenfalls die frühere Auffassung des Atoxyls als Anilid für hinfällig erscheinen. Bemerkt sei hier noch kurz, daß bei eben erwähnter Reaktion das Chromogen an den Manganhydroxydniederschlag gebunden ist; wurde von der auf Zusatz von Ammoniak entstandenen Fällung abfiltriert, so gab nur der Niederschlag mit Schwefelsäure die charakteristisch gefärbte Lösung. Da ein Überfluß von Ammoniak den Niederschlag leicht löst, so wird an Stelle desselben Natronlauge, die auch im Überschuß nicht lösend wirkt, empfohlen. Die Reaktion ist übrigens von der zugesetzten Menge Manganchlorür abhängig, und zwar ergab sich nach verschiedenen Versuchen, daß die Abstufung der Färbung proportional dem Mangan Gehalt ausfällt. Die Gegenwart von Blausäure und Rhodanwasserstoff wirkte hemmend (in geringem

Maße) auf die Farbbildung ein; arsenige Säure und Sublimat zeigten dagegen keinen Einfluß.

Die Konstitution des Atoxyls ist jetzt also nach den obigen Arbeiten als Mononatriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure (= Arsanilsäure) bewiesen.

Zum Schluß sei noch auf eine kurze Übersicht über die Verwendung des Atoxyls, die E. Fournau in seiner Arbeit: „Sur l'Atoxyl“¹⁰⁾ zusammengestellt hat, verwiesen und ebenfalls auf die kürzlich veröffentlichten Mitteilungen von M. J. Bougault¹¹⁾ über Reaktionen dieses Präparates, Nachweis im Harn usw. Pharmakologische Untersuchungen führten neuerdings F. Cromer und E. Seligmann aus; in ihrer Veröffentlichung¹²⁾ „Über das Verhalten des Atoxyls im Organismus“ zeigten sie, daß sowohl beim Menschen als beim Hunde nach wiederholter Injektion von Atoxyl während längerer Zeit Arsenausscheidung durch den Urin stattfindet als nur nach einmaliger Eingabe, und daß dann auch Arsen im Kot zu finden ist. — Da diese Arbeiten besonderen Charakter tragen, so können sie hier nicht näher bedacht werden. K. K.

¹⁰⁾ a. a. O., S. 532.

¹¹⁾ J. Pharm. et Chim. **26**, 16 (1907.)

¹²⁾ Deutsche Medizinische Wochenschrift, Nr. 25 (1907) S. 995.

Referate.

Anmerkung: Die Abkürzungen der häufig wiederkehrenden Firmen der chemischen Industrie werden bei den Überschriften der Patent-Referate in derselben Weise wie im Register des Jahrganges 1907 angewendet.

I. 6. Physiologische Chemie.

A. Tschirch. Untersuchungen über Sekrete. Grundlagen einer physiologischen Chemie der pflanzlichen Sekrete. (Ar. d. Pharmacie **245**, 380 bis 388. 31./8. [7./7.] 1907. Bern.)

Seit 15 Jahren hat sich Verf. mit der Untersuchung der Harzsekrete, einschließlich der Milchsäfte, beschäftigt. Die Harzsekrete sind wegen ihrer großen Mannigfaltigkeit in besondere Klassen einzuteilen. Eine Einteilung derselben nach den Pflanzenfamilien ist nur in beschränktem Maße durchführbar. Wesentliche und gemeinsame Züge sind in der chemischen Physiognomie der Sekrete aufzusuchen. Die erste Klasse bilden die Tannolharze, Ester von Resinotannolen und aromatischen zur Benzoesäure- und Zimtsäurereihe gehörenden Säuren. Zur ersten Reihe gehören die Benzoe- und Salicylsäure, zur zweiten die Zimt- und Oxyzimtsäuren (Paracumar-, Kaffee-, Ferulasäure und Umbelliferon). Die erwähnten Harzester denkt man sich in der lebenden Zelle durch Ringschließung ursprünglicher Kohlenstoffketten gebildet. Anders verhält es sich mit den Resinolsäuren (Harzsäuren) und Re-

sinolen (Harzalkoholen). Die Harzsäuren der Coniferen gehören vermutlich zu den hydroaromatischen Verbindungen. Sie leiten sich von einem hydrierten Resen ab und stehen sowohl zu den Terpenen wie den Phytosterinen in Beziehung. Doch weder das Phytosterin, noch die Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ werden die Muttersubstanzen der Coniferenharzsäuren sein. Auch bei den Harzalkoholen oder Resinolen treten Beziehungen zu den Cholesterinen und Terpenen hervor. Einige der Harzalkohole treten in verschiedenen Pflanzenfamilien auf und kristallisieren sehr gut. Die Resinole des Guajacharzes verhalten sich anders. Vermutlich handelt es sich hier um Kondensationsprodukte zwischen aliphatischen Substanzen (Tiglinaldehyd) und aromatischen Phenolen (Guajacol, Kreosol). Aber auch Vertreter der aliphatischen Reihe selbst sind in Harzen gefunden worden, z. B. die Aleuritinsäure des Stocklacks usw. — Vorläufig läßt sich jedoch nur sagen, daß die Harze überhaupt keine chemisch einheitliche Gruppe bilden, sondern sich aus den verschiedensten Körperklassen rekrutieren, für die eine gemeinsame Muttersubstanz vorläufig nicht erkennbar ist. Ähnliches gilt für die „Beisubstanzen“, d. h. Substanzen, welche die Harzkörper begleiten, wie Bitter- und gummiartige Stoffe. Schließlich macht Verf. noch darauf aufmerksam, daß eine zur Zellmembran gehörige Schicht resinogen funktioniert. Pektin geht aus der Interzellularsubstanz hervor, letztere betrachtet Verf. somit als ein Protopektin und wird sie auch ferner-

hin so nennen. Da, wo Sekretbildung vor sich geht, sind stets Glieder der Hemicellulosen zu finden, was wieder auf die Kohlenhydrate als letzte Quelle der Sekrete hinweist. *Fr.*

Wilhelm Lange. Untersuchung von Samen der **Mondbohne, Phaseolus lunatus L.** (Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamt 25, 2. 1907. Berlin.)

Die Samen von Phaseolus lunatus L., Papilionaceae, dienen in tropischen Gegenden, Afrika, Ostindien usw. zur Nahrung von Menschen und Tieren. Bohnen wilder oder halbkultivierter Pflanzen sind stark giftig, die der kultivierten fast nicht. Wild wachsende Bohnen sehen violett bis lederbraun und violett gestreift aus, kultivierte Bohnen sind fast weiß. Die Giftigkeit der Bohnen wird auf den Blausäuregehalt zurückgeführt. Verf. bestimmte den Blausäuregehalt verschieden gefärbter Bohnen aus Java, der Durchschnittsgehalt an Blausäure betrug 0,17%, weiße besaßen 0,12%, hellbraune 0,24%, dunkelbraune 0,16%, rote bis blauviolette 0,19%, schwarze 0,12% und gesprenkelte 0,18%. Selbst weiße Bohnen enthalten also ganz erhebliche Mengen von Blausäure. *Fr.*

R. Greig-Smith. Die Stickstoffbindung durch die **Knöllchenbildner.** (J. Soc. Chem. Ind. 26, 304—306. 15./4. 1907.)

Verf. hat von neuem die Frage der Stickstoffbindung durch die Knöllchenbakterien der Leguminosen experimentell behandelt. Die Beobachtung, daß der bei weitem größere Teil der Bakterien in den Wurzelknöllchen sich abgestorben vorfindet, legt den Gedanken nahe, daß die Leibessubstanz dieser toten Bakterien das Material bildet, aus dem die Pflanze Stickstoffnahrung bezieht. Farbreaktionen zeigen aber, daß dies nicht der Fall sein kann, da diese toten Bakterien sich nicht in einem Zustand der Auflösung befinden. Dagegen steht augenscheinlich ein Schleimbildungsvermögen der Bakterien in Beziehung zur Stickstoffassimilation. Auch isoliert vermögen die Bakterien unter entsprechenden Kulturbedingungen diesen stickstoffhaltigen Schleim zu bilden, und zwar ist die Stickstoffaufnahme durch die Bakterien annähernd proportional dem Schleimbildungsvermögen. Umstände, welche das letztere erhöhen, z. B. die Gegenwart anderer Bakterien wie z. B. B. levaniformans, erhöhen auch die Stickstoffbindung. Entgegen anderen Angaben geht die Stickstoffbindung sowohl in sauren wie in alkalischen Medien vor sich. Der Hauptbestandteil des Schleimes ist ein optisch aktiver Gummi, und zwar finden sich sowohl rechts- wie linksdrehende Arten. Bei der leicht vor sich gehenden Hydrolyse bilden sich dieselben Zuckerarten wie aus dem Nucleoproteid von Dematium pullulans und vielleicht auch der höheren Pflanzen: Glucose und Galaktose, dabei entwickelt sich Furfural. Diese Ähnlichkeit mit den Nucleoproteidkohlehydraten legt den Gedanken nahe, daß der Schleim von der Wirtspflanze der Bakterien zur Bildung von Nucleoproteiden verwendet wird, somit die Form darstellt, in welcher der Stickstoff, der von den Bakterien gebunden wurde, von der Wirtspflanze nutzbar gemacht wird. Zur Schleimbildung bedürfen die Bakterien kohlenstoffhaltiger Nahrung, geeignet sind Glucose, Lävulose, Saccharose, Maltose, Mannit, auch Glycerin, schlecht geeignet ist Lactose. Befördert wird die Schleimbildung durch Zugabe stickstoffhaltiger Nahrung,

besonders Asparagin und Nitrate. Es existieren eine ganze Anzahl schleimbildender Knöllchenbakterien, bisweilen sogar in ein und demselben Knöllchen, verschieden z. B. durch das Temperaturoptimum für die Schleimbildung, die Ansprüche an die Reaktion des Nährmediums usw. Die Mißerfolge, die bislang mit den in den Handel gelangten Bakterienkulturen (Nitragin usw.) erzielt wurden, erklären sich aus der Unkenntnis des Zusammenhangs zwischen Schleimbildungs- und Stickstoffbindungsvermögen; in Zukunft muß die Kultur eine möglichste Stärkung des ersteren anstreben, um wirksame Kulturen zu erhalten. *Mohr.*

B. Schulz. Die Beziehung einiger aromatischer Verbindungen zur Benzoesäure- bzw. Hippursäurebildung und eine neue Methode zur Bestimmung von Salicylsäure neben Benzoesäure bzw. Hippursäure. (Mitt. landw. Inst. Univ. Breslau III, 575.)

Das Wesentliche der Arbeit läßt sich dahin zusammenfassen: 1. Die Bildung von Benzoesäure aus Coniferin durch Oxydation mit Permanganat wird bestätigt. 2. Durch Zusammenwirken der OH- und OCH₃-Gruppe in Orthostellung tritt bei aromatischen Körpern trotz Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine Reduktion und Abspaltung der OCH₃-Gruppe ein. 3. Der gleiche Vorgang spielt sich im tierischen Organismus ab. 4. Sowohl die Methode der Salicylsäurebestimmung durch Überdestillieren, Fällung als Dibromid und Titration, wie auch die Trennung der Salicylsäure von Benzoesäure und Hippursäure auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Bromwasser liefern brauchbare Resultate. 5. Bei Zugabe von Methyläthersalicylsäure zum Grundfutter wird die abgespaltene Salicylsäure zum größten Teil in gebundener Form abgeschieden. *Nn.*

J. König, A. Fürstenberg und R. Mordfield. Die Zellmembran und ihre Bestandteile in chemischer und physiologischer Hinsicht. (Landw. Vers.-Stat. 65, 55. [1906.])

Nach den heutigen Anschauungen besteht die Zellmembran aus Hemicellulosen, Inkrusten und der eigentlichen Cellulose. Die Hemicellulosen sind Anhydride von Kohlenhydraten, die sich leicht hydrolysieren lassen. Von den Inkrusten sind besonders wichtig: das Lignin, kohlenstoffreicher als die Cellulose und nur durch Oxydation (nicht durch Behandlung mit Säure und Alkali) von dieser trennbar; und das Cutin, ein esterartiger Körper, schwer oxydierbar und nicht löslich in Kupferoxydammoniak. Die Cellulose endlich, wohl ein Polyanhydrid der Glucose, ist durch ihre Löslichkeit in Kupferoxydammoniak und ihre Beständigkeit gegen Säure und Alkali gekennzeichnet. Das von König ausgearbeitete Glycerin-Schwefelsäureverfahren zur Bestimmung der Rohfaser beruht auf dieser Charakteristik der Zellmembran. Verff. fanden, daß dieses Verfahren sich auch für pentoanreiche Zellmembranen eignet und bei ligninreichen Stoffen vor anderen Methoden den Vorzug verdient. Die „Reincellulose“, welche nach Oxydation des Lignins zurückbleibt, besitzt nicht immer die Zusammensetzung der wahren Cellulose mit 44,44% C, sondern einen höheren Kohlenstoffgehalt, der durch Anlagerung von Alkylen bzw. Oxyalkylen bedingt ist. Solche Cellulosen wurden bis jetzt

hauptsächlich in Roggen- und Weizenschalen gefunden. Oxyalkyle finden sich in größeren Mengen im Lignin, während sie in Cutin gänzlich fehlen. Ein genetischer Zusammenhang zwischen Cellulose und Lignin erscheint also verständlich; zwischen Lignin und Cutin nicht wahrscheinlich. — In physiologischer Beziehung haben Verff. durch Fütterungsversuche festzustellen versucht, in welcher Weise die Zellmembran ausgenutzt wird. Von den Bestandteilen der Rohfaser wird die Cellulose am vollkommensten verdaut. Je höher der Gehalt an Lignin und Cutin ist, um so mehr widersteht die Zellmembran den Verdauungssäften des Tieres. *Nr.*

Raymond Foss Bacon. Die physiologisch wirksamen Bestandteile von gewissen philippinischen Medizinalpflanzen. (Philippine J. of Science 1, 1007—1036 [1906].)

Verf. hat Untersuchungen von zahlreichen Pflanzen, die von den Eingeborenen der Philippinen als heilkräftig angesehen werden, ausgeführt. Es ist ihm gelungen, aus den meisten untersuchten Pflanzen das wirksame Alkaloid zu isolieren und seine chemischen Eigenschaften und physiologischen Wirkungen festzustellen. In der Rinde von *Alstonia scholaris* findet er Ditanin und Echitamin, wodurch die Ergebnisse von Hesse bestätigt werden. Aus *Datura alba* konnten Hyoscin, Hyoscyamin und Atropin isoliert werden. Verf. hofft eine Methode zu finden, die eine industrielle Gewinnung von Hyoscin aus dieser Pflanze ermöglicht. Der wirksame Bestandteil von *Entada scandens*, was die Eingeborenen als Fiebermittel und Fischgift verwenden, erwies sich als Saponin. Verschiedene andere Pflanzen, die auch ein Fischgift liefern, enthielten gleichfalls dieses Glucosid. Erwähnt soll hierbei noch werden *Diospyros canomoi*, welches seine Wirksamkeit einer Säure, die wahrscheinlich der Tanninsäurereihe angehört, verdankt. Die Untersuchung von *Tinospora crispa*, *Erythroxylon burmanicum* und *Caesalpinia conducella* ergab die Abwesenheit von physiologisch wirksamen Substanzen. *Argemone mexicana* lieferte eine geringe Menge Berberin, aber kein Morphin. Einige Pflanzen wurden auf ihren Gehalt an abführend wirkenden Körpern untersucht. Wegen genauerer Daten muß auf das Original verwiesen werden. *Kaseltz.*

Raymond Foss Bacon und Harry T. Marshall. Die Giftwirkung von Saponin. (Philippine J. of Science 1, 1037 ff [1906].)

Nach einem kurzen Überblick über die schon bekannten Eigenschaften des Saponins geben die Verff. die genauen Resultate ihrer chemischen und physiologischen Untersuchungen des aus *Entada scandens* gewonnenen Saponins (vgl. vorhergehendes Ref.)

Kaseltz.

Em. Bourquelot. Über den Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin. (Ar. d. Pharmacie 245, 164—171. [15./2.] 7./5. 1907. Paris.)

Rohrzucker ist ein sehr verbreiteter Stoff in den Vegetabilien; dort wird er durch Invertin hydrolytisch gespalten und assimilierbar gemacht. Zum Nachweis von Rohrzucker ist Invertin deshalb besser als Säuren geeignet, weil es nicht auf alle Polysaccharide und Glykoside reagiert, sondern nur auf Raffinose, Gentianose und Stachyose, die sich

aber zu ihrem optischen Verhalten hinreichend von Rohrzucker unterscheiden. Die Darstellung des Invertins und die Art der Gewinnung des zu invertierenden Produktes ist im Text genau beschrieben. Rohrzucker wurde nicht nur in den Reserveorganen zahlreicher, chlorophyllhaltiger Pflanzen nachgewiesen, sondern auch in den Blättern sämtlicher untersuchter 44 Pflanzenspezies; vielfach weichen die Werte der letzteren kaum von denen der ersteren ab. Lindenblätter enthielten sogar 1,6% und die Blätter von *Symphoricarpos racemosa* L. 2,297% Rohrzucker. Verf. nimmt daher mit ziemlicher Bestimmtheit an, daß der Rohrzucker ein notwendiges Prinzip für den Stoffwechsel in den chlorophyllhaltigen Pflanzen ist. *Fr.*

Em. Danjou. Anwendung der biochemischen Methode zur Auffindung und Bestimmung des Rohrzuckers und der Glykoside in den Pflanzen der Familie der Caprifoliaceen. (Ar. d. Pharmacie 245, 200—210. [15./2.] 7./5. 1907. Paris.)

Verf. benutzte die Em. Bourquelotsche (Ar. d. Pharmacie 245, 164; s. vorstehendes Referat) Untersuchungsmethode zur Auffindung von Rohrzucker in frischen Pflanzenorganen der Familie der Caprifoliaceen. Er entdeckte u. a. dabei ein neues, Cyanwasserstoff abspaltendes Glykosid in den Blättern von *Sambucus nigra*, welchem Verf. in Gemeinschaft mit Em. Bourquelot den Namen „Sambunigrin“ gab. Dieses Glykosid kommt zum Unterschied von anderen Glykosiden, nur in *Sambucus nigra* und seinen Varietäten, jedoch nicht in anderen Arten dieser Familie vor. Dagegen konnte in allen untersuchten Caprifoliaceen die Gegenwart von Enzymen und Glykosiden, die durch Emulsin spaltbar sind, dargetan werden. *Fr.*

Em. Bourquelot. Über den Nachweis der Glykoside in den Pflanzen mit Hilfe von Emulsin. (Ar. d. Pharmacie 245, 172—180. [11./3.] 7./5. 1907. Paris.)

Emulsin wurde 1837 von Liebig und Wöhler in den Mandeln entdeckt. Nach Verf. sind alle durch Emulsin spaltbaren Glykoside linksdrehend und leiten sich von der Dextrose ab. Emulsin kann sonach ein wertvolles Reagens für den Nachweis einer ganzen Gruppe von Glykosiden sein. Kannte man noch vor wenigen Jahren höchstens zehn durch Emulsin spaltbare Glykoside, so zählen diese jetzt nach der methodischen Anwendung des vom Verf. eigens hierzu ausgearbeiteten und im Text wiedergegebenen Emulsinverfahrens beinahe nach Hunderten. Das erwähnte Verfahren führt nicht nur zur Entdeckung der Glykoside, sondern auch noch zu folgenden Ermittlungen: 1. kann man erfahren, ob nur ein einziges Glykosid im betreffenden Organ vorliegt, 2. ist das gleichzeitige Vorkommen verschiedener Glykoside nachweisbar, 3. läßt sich ein bekanntes Glykosid der Menge nach bestimmen. — Früher nahm man an, daß die Glykoside vorwiegend in den Reserveorganen (Rhizomen, Samen) zu finden wären, Verf. dagegen zeigt, daß sie am häufigsten in den Assimilationsorganen, den Blättern, anzutreffen sind. Nach ihm steht es ferner nahezu fest, daß die Glykoside in den Blättern gebildet werden und Reservestoffe darstellen. *Fr.*

J. Vintilescu. Untersuchungen über die Glykoside einiger Pflanzen aus der Familie der Oleaceen.(Ar. d. Pharmacie **245**, 180—199. [15./2.] 7./5. 1907. Paris.)

Verf. stellt mit Hilfe der biochemischen Methode *Bourquelots* (Ar. d. Pharmacie **245**, 172; s. vorstehendes Referat) u. a. fest, daß das *Syringin* nicht nur in der Rinde des Flieders (*Syringa vulgaris*) und des Ligusters (*Ligustrum vulgaris*) vorkommt, sondern sich in allen Organen dieser Pflanzen, besonders in den Blättern — entgegen der Annahme anderer Autoren — findet. Er hat ferner auch das *Syringin* in anderen, bisher noch nicht untersuchten Gattungen, teils gemischt mit einem anderen Glykosid, teils allein vorkommend, nachgewiesen. Aus seinen Resultaten schließt Verf., daß *Syringin* kein Abfallprodukt der Lebenstätigkeit der Pflanze ist. Junge Blätter enthalten mehr *Syringin* als ältere. Weiter fand Verf. in jungen Blättern bei Beginn ihrer Entwicklung große Mengen reduzierenden Zuckers, neben verhältnismäßig kleinen Mengen von Rohrzucker. Das Umgekehrte ist im Winter der Fall, wo die Mengen von Rohrzucker viel größer werden. *Fr.*

E. Schulze. Über den Phosphorgehalt einiger aus Pflanzensamen dargestellter Lecithinpräparate.
(Z. physiol. Chem. **52**, 54—61. 20./6. [2./5.] 1907. Agrikultur-chem. Laborat. des Polytechnikums in Zürich.)

In weiterer Verfolgung der Untersuchung über das Lecithin (Z. physiol. Chem. **13**, 365; **15**, 405; Landwirtsch. Versuchst. **43**, 310; E. Winterstein und O. Hiestand: Z. physiol. Chem. **47**, 496) wurde für den Phosphorgehalt von Lecithin aus den Samen von *Lupinus luteus* im Mittel 3,59% P, für *Vicia sativa* 3,51% und 3,62% P und für *Pinus Cembra* 3,60% P (also Werte, die mit verschiedenen früher erhaltenen Resultaten übereinstimmen) gefunden. Das Lecithin war einerseits durch Behandeln des Rohproduktes (ätherischer Extrakt des Alkoholextrakt-Verdampfungsrückstandes) mit Aceton, andererseits durch Fällen in ätherischer Lösung mit Methylacetat gereinigt, und zur P-Bestimmung mit Soda und Salpeter in einer Platinschale verbrannt worden; die Phosphorsäure der mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Rückstandes wurde als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt. — Verf. spricht die Vermutung aus, daß der Phosphorgehalt von ganz reinen Präparaten etwas höher sein wird (für Dioleylecithin berechnet sich 3,86%, für Distearylecithin 3,84% und für Dipalmitylecithin 4,12% P). Besonders mögen in vielen Fällen die niedriger gefunden Zahlen auf eine Beimengung von Kohlenhydraten mit Ausnahme z. B. von den Cerealienpräparaten mit sehr niedrigem Phosphorgehalt (vgl. Winterstein und Hiestand, a. a. O.), zurückzuführen sein. — Ein Kennzeichen für die Unreinheit eines Lecithinpräparates ist bereits die teilweise Schwerlöslichkeit in heiß. Alkohol. Wiederholtes Fällen mit Aceton oder Methylacetat aus ätherischer Lösung wird zur Reinigung empfohlen.

*K. Kautzsch.***Thomas Osborne, Lafayette Mendel und Isaak Harris. Über die Proteine der Ricinusbohne mit spezieller Berücksichtigung des Ricins.** (Z. anal. Chem. **46**, 213—223. März 1907.) [Nach dem Am. J.

of Physiology XIV, Nr. III bearbeitet und übersetzt von Dr. Griesmayer.]

Eingehende Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß das giftige Ricin der Ricinusbohne ein Proteinkörper ist und wie ein Enzym wirkt, was die Annahme stützt, daß die Enzyme Proteine seien. *Wr.*

H. Fühner. Über die Hämolyse der Alkohole.
(Bil. Soc. Chim. Belg. **21**, 221—224. 16./4. 1907. Juni 1907. Würzburg.)

Verf. hat gefunden, daß die für die Hämolyse der Alkohole gefundenen Zahlen einen Rückschluß auf ihre Giftigkeit ziehen lassen, so zwar, daß jedes höhere Homologe der einwertigen normalen Alkohole dreimal so giftig ist als das vorhergehende Glied der Reihe. Die Versuche basieren auf früheren Untersuchungen von Juckuff und Koeppe, nicht auf denen Vandeveldes, gegen dessen Arbeiten sich der Verf. wendet. *pr.*

A. J. J. Vandevelde. Quantitative Bestimmungen durch Hämolyse. (Bil. Soc. Chim. Belg. **21**, 225—229. 27./5. 1907. Juni 1907. Gent.)

Verf. entgegnet den Ausführungen Fühners (vgl. vorstehendes Referat) und hält seine aus zahlreichen und genauen Untersuchungen hervorgegangenen Resultate aufrecht. *pr.*

A. J. J. Vandevelde. Untersuchungen über die chemischen Hämolsine. (3. Mitteilung.) (Bil. Soc. chim. Belg. **21**, 373—380. November [29./6.] 1907.)

Die Mitteilungen beziehen sich auf die hämolytische Wirkung von Digitalin, Strophantin, Saponin, Fluoralkohol, sowie auf die Hämolyse durch isomere Verbindungen. Von letzteren wurden die Isomeren $C_4H_8O_2$ und $C_6H_{12}O_3$ untersucht.

I. 9. Photochemie.**B. Szilárd. Über ein praktisches Insulationsgefäß.**
(Z. wiss. Photogr. **5**, 203 [1907].)

Verf. benutzt ein trichterförmiges, oben geschlossenes Gefäß, das nicht ganz mit der zu belichtenden Flüssigkeit gefüllt wird. So wird erreicht, daß die vom Licht getroffene Oberfläche sehr groß ist, und daß die durch das Licht entstehenden Zersetzungsprodukte sich nicht wie bei Verwendung gewöhnlicher Kolben usw. an den Glaswänden absetzen, durch die das Licht eindringt. *K.*

Alfred Walter Stewart. Die Beziehung zwischen Absorptionsspektrum und optischem Drehungsvermögen. I. Bei ungesättigten und stereoisomeren Verbindungen. (J. chem. soc. **1907**, 199ff. Februar.)

Verf. hat die Absorptionsspektren einer Reihe von Verbindungen untersucht und das Absorptionsvermögen in Vergleich gestellt zum optischen Drehungsvermögen. Er kommt zu folgenden Resultaten: I. In gewissen Grenzen besteht eine enge Beziehung zwischen dem molekularen Drehungsvermögen zweier Substanzen und ihren Absorptionsspektren. II. Die Abgabe von zwei Wasserstoffatomen, wodurch eine einfache Bindung in eine doppelte verwandelt wird, vermehrt sowohl das Absorptions- als auch das molekulare Drehungsvermögen. III. Die Abgabe von vier Wasserstoffato-

men, wodurch eine einfache Bindung in eine dreifache verwandelt wird, vermehrt die Absorption, jedoch nicht so stark, wie der Übergang der einfachen in die doppelte Bindung. Dasselbe gilt für die Molekularrotation. IV. Bei stereoisomeren Körpern hat die Verbindung mit der größeren Molekularrotation auch das größere Absorptionsvermögen. V. Bei Strukturisomerie, wenigstens in ungesättigten Reihen, gilt diese Regel nicht. VI. In homologen Reihen hat die Verbindung mit der größten Molekularrotation auch das größte Absorptionsvermögen.

Kaselitz.

D. L. Chapman, S. Chadwick und J. E. Ramsbottom. Chemische Vorgänge in Gasen unter dem Einfluß von ultravioletttem Licht. (J. chem. soc. 1907, 942. Mai.)

Ein in ein Quarzgefäß eingeschlossenes Gasgemisch von gleichen Teilen Sauerstoff und Kohlenoxyd, wurde bei Atmosphärendruck mit ultravioletttem Licht bestrahlt. Es trat eine Kontraktion von ca. 15% ein. Waren die Gase scharf getrocknet, so ergab die Analyse am Ende des Versuchs:

	O ₃	CO ₂	CO	O ₂
I	19,30	11,78	39,53	13,85 Vol.
II	18,59	9,67	39,95	17,66 Vol.

Wurde das Gasgemisch mit Wasserdampf gesättigt, so wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	1,31	27,90	21,72	35,12 Vol.
--	------	-------	-------	------------

Läßt man ultraviolettes Licht auf trockene Kohlensäure bei Atmosphärendruck bzw. bei 36 mm Druck einwirken, so tritt eine Spaltung in CO und O im Betrage von 2,6—3 bzw. 46% ein. Feuchte Kohlensäure wird unter denselben Bedingungen nicht gespalten. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Katalysator (Feuchtigkeit) eine Richtkraft bei der Verteilung der zugeführten Energie ausübt.

Kaselitz.

E. Schloemann. Zur Kenntnis des latenten Bildes. (Z. wiss. Photogr. 5, 183. 1907.)

Ältere Versuche von Abney und W. Braun hatten ergeben, daß der Sauerstoff die Entstehung des latenten Bildes begünstigt. Verf. unternahm es, diese Versuche kritisch nachzuprüfen. Er belichtet Gelatineplattenstreifen in trockenem und gequollenem Zustande in einer gasdichten Kassette in einer Atmosphäre von Luft, reinem Stickstoff und reinem Sauerstoff. Bei der ganzen Versuchsreihe konnte ein Einfluß des Sauerstoffs auf die Empfindlichkeit der Platten nicht konstatiert werden. Dieselben Resultate wurden beim physikalischen Entwickeln der primär fixierten Platten erhalten. Demnach ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß der gegen Thiosulfat beständigere Teil des latenten Bildes eine Sauerstoffverbindung darstellt. K.

B. Szilárd. Über Entwicklung bei Tageslicht. (Z. wiss. Photogr. 5, 199 [1907].)

Verf. benutzt zum Färben des Entwicklers eine Mischung von Phenolphthalein und Luteol (Chloroxydiphenylchinoxalin). Für ein drittes Präparat (Azofarbstoff) wird eine falsche Formel angeführt. Ob es irgend einen Zweck hat, die Reihe der bereits bekannten Tageslichtentwickler (Coxin!) zu versuchen, sei dahingestellt. K.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salze, die bei der Fixierung von Bromsilber- und Chlor-

silbergelatineplatten entstehen. (Bil. Soc. chim. de France [4] 1—2, 946 [1907].)

Bisher nahm man an, daß beim Fixieren zwei Doppelsalze entstehen, nämlich bei Überschuß von Silber-salz $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; bei Überschuß von Thiosulfat $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Verf. stellten fest, daß ein Liter einer 1%igen Lösung von Thiosulfat = 150 g kryst. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 63 g frisch gefälltes Bromsilber zu lösen vermag; 450 g kryst. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Liter lösen 205 g AgBr, also etwa dreimal soviel. In der Lösung kommen ca. 5 Mol. AgBr auf 9 Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das ungelöst bleibende erwies sich als reines AgBr und nicht als das schwer lösliche Salz $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Durch Verdunsten der mit AgBr gesättigten Lösung oder durch Fällen mit Alkohol wurde ein einheitliches kryst. Salz erhalten, dessen Analyse die Formel $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ergab. Verdünnte bis 5%ige Lösungen des Doppelsalzes sind auch beim Kochen beständig, konzentriertere scheiden beim Erhitzen das schwer lösliche Doppelsalz $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ab. 1 l einer 15%igen Thiosulfatlösung löst 58 g AgCl; aus der gesättigten Lösung scheiden sich spontan Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Auch das Salz mit 1 Mol. Krystallwasser wurde erhalten; die Lösungen von AgCl in Thiosulfat zeigten jedenfalls viel größere Neigung zur Bildung des schwerlöslichen Doppelsalzes als die Lösungen von AgBr. Praktisch ergibt sich aus den Versuchen der Verf., daß man namentlich bei Verwendung von Chlorsilberplatten und -papieren vermeiden muß, die Fixierbäder zu sehr auszunützen. K.

Cajal (Madrid). Die Struktur der Lippmannschen Photochromen. (Z. wiss. Photogr. 5, 213 [1907].)

Die Zerkerschen Blättchen, durch die bekanntlich die Farben der Lippmannschen Bilder erzeugt werden, hatte man bisher nur im Rot und Orange nachgewiesen, weil für die Strahlen geringerer Wellenlänge das Auflösungsvermögen der Mikroskope nicht ausreichte. Verf. hat nun die Schnitte, die er aus einer Lippmannschen Photochromie erhielt, nicht in Kanadabalsam, sondern in Wasser oder Glycerin untersucht. Dadurch quellen die Gelatineschnitte an und die Zerkerschen Blättchen entfernen sich voneinander. Die sehr interessanten, durch Mikrophotogramme erläuterten, sehr ausführlichen Arbeiten des Verf. können hier nicht eingehend besprochen werden. Besonders wichtig ist es, daß Verf. die Entstehung des Weiß auf die Bildung einer dichten, stark reflektierenden Lamelle (Spiegelzone) zurückführen kann. Diese Lamelle liegt in der obersten Gelatineschicht, dann folgen sehr feine Streifen, die wahrscheinlich den kürzesten Wellen des sichtbaren Spektrums entsprechen. An der Bildung der Interferenzfarben haben die obersten Blättchen den weitest größten Anteil. Die mit Weiß gemischten Farben zeigen neben ihren eigentümlichen Schichten eine dünne, von Metallniederschlägen erfüllte Oberflächenschicht. K.

Hans Lehmann. Über eine neue kornlose Platte für Lippmann-Photographie. (Z. wiss. Photogr. 5, 279 [1907].)

Verf. hat eine neue Methode der Abstimmung in

der Farbenempfindlichkeit der kornlosen Platte ausgearbeitet und erzielte mit seinen Platten eine höhere Sättigung der Farben, gute Wiedergabe von reinem Weiß und größere Empfindlichkeit. Die Platten werden von der Firma Kranseder in München fabriziert. K.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger. Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers. (Z. wiss. Photogr. 5, 308 [1907].)

In Fällen, in denen die okulare Beobachtung bei der Blutuntersuchung auf spektroskopischen Wege wegen der zu geringen Materialmengen versagt, leistet die photographische Platte ausgezeichnete Dienste; allein brauchbar ist die photographische Platte natürlich, wenn es sich darum handelt, Absorptionen im ultravioletten Teile des Spektrums zu bestimmen. Verf. ermittelten die Spektren des Blutfarbstoffes und seiner Derivate auf photographischem Wege und stellten die erhaltenen Resultate in Form einer Tabelle zusammen. Besonders wichtig erscheinen die teilweise neu aufgefundenen als „Violettstreifen“ bezeichneten Absorptionen im Blau und Ultraviolett. Diese Violettstreifen röhren nicht von dem gelblichen Blutserum her, sondern sind an das Hämoglobin gebunden. K.

II. 1. Chemische Technologie. (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit).

Victor Samter. Betriebsorganisation in chemischen Betrieben. (Chem.-Ztg. 31, 839. [1907].)

Die Betriebsorganisation ist heutzutage eine der schwierigsten Aufgaben eines Betriebsleiters. An der Hand von mehreren Beispielen legt der Verf. die Probleme, die hier der Lösung noch harren, dar und gibt auch einige praktische Winke. Er beabsichtigt damit, eine Diskussion über das Thema anzuregen. Ob es ihm gelingen wird, ist fraglich, denn eine gute Organisation, die einen der wesentlichsten Faktor bei den Produktionskosten darstellt, wird wohl kaum jemand öffentlich zur Diskussion stellen und so der Konkurrenz preisgeben. Kaselütz.

Oscar Guttman. Der Fabrikchemiker als Ingenieur. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 564—571. 15./6. [6./5.] 1907. London.)

In der chemischen Industrie sind neben chemischen Aufgaben stets solche zu lösen, die eine Kenntnis der Ingenieurwissenschaften erfordern. Da aber kleinere Fabriken im allgemeinen keine Ingenieure beschäftigen, sollte der Chemiker mehr Verständnis für den maschinellen Betrieb haben, wozu die in England übliche dreijährige Ausbildungszeit nicht ausreicht. Verf. berührt verschiedene Teile des Betriebes, wie Feuerungen, Wasserreinigung, Dampfleitungen, Transmissionen usw., um die Notwendigkeit einer kurzen Ausbildung des Chemikers in der Maschinenkunde zu befürworten, wozu ein weiteres Jahr nötig wäre. Auch müßten die Fabriken den Chemiker nicht bloß als Analytiker betrachten, sondern ihm Gelegenheit geben, sich praktisch zu betätigen. M. Sack.

Über gekochte Maschinenschmiermittel. (Oil. and Coloum. 31, 939. [1907].)

Verf. bespricht die Herstellung von Schmiermitteln, die durch Kalkseifen verdickt werden. Es ist hier zunächst von Wichtigkeit, Fettgemische mit einem bestimmten Stearin- und Oleingehalt (65 : 35) zu wählen, da die Kalkstearinseife von Petroleum nicht gelöst wird. Die prozentische Zusammensetzung von Olein- und Stearingemischen kann man leicht durch Berechnung finden, wenn folgende Tabelle zu Rate gezogen wird:

Jodzahl	% Stearinsäure	% Oleinsäure
0	100	0
10	89	11
20	78	22
30	67	33
40	56	44
50	45	55
60	34	66
70	22	78
80	11	89
90	0	100

Der Verlauf des Herstellungsprozesses ist folgender: In einem Behälter werden die berechneten Mengen stearinsäure- und oleinsäurehaltiger Fette gemischt, in einem zweiten wird die erforderliche Menge Kalk mit der siebenfachen Menge Wasser gelöst. Ist der Kalk zu einem gleichmäßigen Brei zerfallen, der frei von Sand und Steinen sein muß, so stellt man den Dampf an und pumpt das geschmolzene Fettgemisch zu dem Kalkbehälter, worin man bis auf 350° F. erwärmt, bis das Gemisch zu schäumen nachläßt. In dem Fettbehälter erwärmt man (die doppelte Menge des verwendeten Fettes) Petroleum auf 150° F. und pumpt dieses dann in die heiße Kalkseife. Nach weiterem Zusatz von kaltem Petroleum und etwas Wasser läßt man unter Rühren erkalten. Die Mengenverhältnisse für ein derartiges Schmiermittel gibt Verf. in folgender Vorschrift: Auf 100 Teile Fett werden 11 Teile Kalk, der in 75 T. Wasser gelöst ist, und 450 T. Petroleum verwendet. Für Schmiermittel verschiedener Konsistenz sind folgende Mengen anzuwenden:

	Fett	Petroleum	Kalk	Wasser
Dick.	22	74 1/2	2 1/2	1
Mittel	17 1/2	79 1/2	2	1
Dünn	13	84 1/2	1 1/2	1

Nn.

R. Frank. Der Speisewasservorwärmer und seine Vorteile bei der Dampferzeugung. (D. Zucker-Ind. 32, 649—651. 9./8. 1907. Berlin.)

Der Wärmeüberschuß der Kesselheizgase wird zum Teil durch den „Economiser“ von Green nutzbar gemacht. Der Apparat wird eingehend beschrieben und seine Inbetriebsetzung genau erörtert. Die erforderliche Größe eines solchen Vorwärmers wird entweder nach dem wöchentlichen Steinkohlenverbrauch oder nach der Anzahl der indizierten Pferdestärken berechnet. Man nimmt vier Röhren von 2745 mm Länge und 120 mm Durchmesser für den Verbrauch von je 1 t Steinkohlen pro Woche oder eine Röhre für je drei indizierte Pferdestärken an. Die Heizfläche berechnet sich auf etwa 0,93 Quadratmeter pro Röhre; die Quantität Wasser im gefüllten Vorwärmer beträgt etwa 28 l pro Röhre. Die Ersparnis, welche durch Anwendung des Vor-

wärmer erreicht wird, variiert zwischen 15 und 25% der ganzen verbrauchten Feuerung, die Temperatur des Speisewassers wird durchschnittlich um 93° erhöht, und dies durch Wärme, die sonst verloren gehen würde.

pr.
Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels für die inneren Teile von Kondensationsdampfmaschinen. (Nr. 189 950. Kl. 23c. Vom 5./7. 1906 ab. William Humphrey Knowles und Leonhard Chapman in London.)

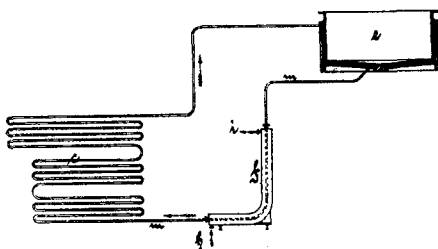
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels für die inneren Teile von Kondensationsdampfmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß Graphit, der mit einem leichten Kohlenwasserstoff (leichtes Petroleum, Kerosen, Toluol, Xylol u. dgl.) getränkt ist, mit Glycerin zu einer Emulsion vermischt wird, zum Zwecke, durch Ausnutzung der Kesselstein hindernden Eigenschaften des leichten Kohlenwasserstoffes und des Glycerins das Kondenswasser ohne Schaden in den Kreislauf geben zu können. —

Mischungen von Graphit mit fetten Ölen oder Mineralölen allein hatten den Nachteil, daß sie als Schmiermittel für die inneren Teile bei Wiederverwendung des Kondensationswassers zur Kesselspeisung nicht verwendet werden konnten. Mischungen von Graphit und Glycerin allein bildeten keine beständige Emulsion. Nach vorliegendem Verfahren erhält man aus dem mit leichten Kohlenwasserstoffen getränkten Graphit und Glycerin eine vollkommen beständige Emulsion.

Karsten.

Verfahren zum Betriebe von Apparaten zum Eindampfen und Trocknen mittels überhitzten Wassers. (Nr. 188 635. Kl. 12a. Vom 3./5. 1906 ab. Joh. A. Opitz in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zum Betriebe von Apparaten zum Eindampfen und Trocknen mittels überhitzten Wassers, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Heißwasserofen zurückkehrende Rohrleitung künstlich gekühlt wird, zum Zwecke, in den



endlosen Heizschlangen die erforderliche Geschwindigkeit des kreisenden überhitzten Wassers zu erzielen. —

In der Figur ist eine Anlage zur Beheizung einer sog. Frederickingpfanne dargestellt, d. i. ein gußeiserner Kessel mit in den Wandungen eingegossenen Heizrohren. c ist die im Ofen liegende Heizschlange, m der rücklaufende Rohrstrang vom Apparat nach dem Ofen, der durch die durch f ziehenden Kühlmittel (Wasser, Luft usw.) gekühlt wird.

Wiegand.

Vorrichtung zum Destillieren und Verdampfen von Flüssigkeiten im Vakuum. (Nr. 191 721. Kl. 12a. Vom 8./9. 1906 ab. Oscar Unglaub in Pendleton [Engl.].)

Patentanspruch: Vorrichtung zum Destillieren und Verdampfen von Flüssigkeiten im Vakuum, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Ringraum zwischen innerer und äußerer Wandung des Vakuumdestillationsapparates ein durch im Ringraum zirkulierenden Dampf zu beheizendes Schlangenrohr angeordnet ist, durch welches die Flüssigkeit allein oder zusammen mit Dampf in die Vakuumkammer geleitet wird, um aus dieser in Dampfform in eine Kondensationskammer zu strömen, während die nicht verdampfte Flüssigkeit bzw. die Rückstände in einen Behälter abfließen. —

Bei einer Vorrichtung der vorliegenden Art wird die Flüssigkeit beim Austritt aus dem Schlangenrohr destilliert oder verdampft. Im Innern des Destillationsapparates bleibt keine Flüssigkeit zurück. Es ist daher nicht nötig, Vorsichtsmaßregeln gegen das Überkochen zu treffen. Außerdem wird ein reineres Destillat erzielt.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes. (Nr. 185 241. Kl. 39b. Vom 16./2. 1906 ab. Dr. H. Cathelineau und A. Fleury in Paris. Zusatz zum Patente 185 240 vom 14./2. 1906; s. diese Z. 20, 2177 [1907].) Priorität vom 8./6. 1905 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

Patentanspruch: Das Verfahren nach Patent 185 240 zur Herstellung eines plastischen Produktes, dahin abgeändert, daß dem Gemisch von Phenol, Casein und Cellulose oder Cellulosederivaten ein Zusatz von Campher gegeben wird. —

Der Zusatz von Campher erleichtert die Verarbeitung des Gemisches, da er Phenole und Cellulose löslich macht.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat. (Nr. 188 823. Kl. 39b. Vom 19./1. 1906 ab. Société Française de la Viscose in Paris. Priorität vom 28./1. 1905 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses im ungelösten Zustand nach gründlicher Durcharbeitung in geschlossenen Formgefäßen in an sich bekannter Weise erhitzt. —

Durch die Erhitzung in geschlossenen Gefäßen wird jedes Aufblähen und jede Formveränderung verhindert, wodurch im Gegensatz zu früheren Verfahren, insbesondere auch solchen, bei denen Viscose als Ausgangsmaterial dient, ein vollkommen homogenes Material ohne Löcher und Strukturfehler erhalten wird.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus koagulierte Blut mittels Formaldehyd. (Nr. 187 479. Kl. 39b. Vom 10./10. 1905 ab. Heinrich Pflüger in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus koagulierte Blut mittels Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Beimischung des Formaldehyds zur Beschleunigung der Koagulation des Blutes essigsaurer Kalk und dann in an sich bekannter Weise pulverförmige oder körnige Füllstoffe (Sägemehl) und Farbstoffe (Ruß, Ocker, Bleiweiß) zugesetzt werden, zu dem Zwecke, durch die rasch eintretende Koagulation die Füllstoffteilchen in der Masse möglichst gleichmäßig zu verteilen. —

Das Verfahren ermöglicht, und zwar durch Beschleunigung der Koagulation des Blutes, gleichmäßig mit den Zusatzstoffen durchsetzte und gleichmäßig gefärbte Massen zu erhalten, die sich beliebig formen, pressen und nach dem Erhärten schleifen und drehen lassen. *Sch.*

Verfahren zur Herstellung einer als Isolierungsmasse und als Imprägniermittel für Fasermaterial zu verwendenden plastischen Masse. (Nr. 188 546. Kl. 39b. Vom 10./10. 1905 ab. E. Meyer-Zimmerli in Zürich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer als Isolierungsmasse und als Imprägniermittel für Fasermaterial zu verwendenden plastischen Masse, bestehend aus einer Mischung von erhitztem Wachs, vegetabilischen, animalischen oder mineralischen Ursprungs, mit auf gleiche Temperatur gebrachtem chinesischen oder japanischen Holzöl oder einem anderen Öl dieser Gruppe. —

Die Masse hat alle Vorzüge einer Wachsmasse, ist aber unveränderlich auch bei hohen Temperaturen und auch nicht hygroskopisch. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter Tonerdelösungen. (Nr. 189 959 Kl. 30h. Vom 20./12. 1906 ab. Dr. Rudolf Reiß in Charlottenburg.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Herstellung zusammengesetzter Tonerdelösungen, dadurch gekennzeichnet, daß Säureauszüge, wie essigsaure, Ameisensäure, milchsaure Auszüge, medizinisch oder technisch wirksamer Stoffe mit Aluminiumhydroxyd ganz oder teilweise gesättigt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Säureauszug mit einer entsprechenden Menge Aluminiumsulfat versetzt und die Schwefelsäure durch eine Base wie Calciumcarbonat gefällt wird. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung beständiger Lösungen, während bei der Mischung von essigsauren Tonerdelösungen mit Pflanzenausügen starke Ausscheidungen auftreten. *Karsten.*

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

T. F. Norris. Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffes. (Transact. Amer. Chem. Soc., New-York, 27.—29./12. 1906. Nach Science 25, 406.)

Es ist bekannt geworden, daß gewisse Derivate des Methylalkohols schwach basische Eigenschaften zeigen. Triphenylcarbinol wird durch konz. wässrige Lösungen von Salzsäure, Jod- und Bromwasserstoff in entsprechende Salze verwandelt, ebenso tertiärer Butylalkohol. Tritolylcarbinol wird durch verd. Salzsäure in Tritolylmethylchlorid verwandelt und bildet mit Salpetersäure sehr leicht ein Nitrat. Die Äther dieser Carbinole werden durch wässrige Salzsäure in die Chloride der substituierten Methylradikale verwandelt. *D.*

J. Pring und R. Hutton. Die direkte Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei hohen Temperaturen. (Elektrochem. Z. 14, 2—8. April 1907.)

Es wurde die Bildung von Kohlenoxyd, Methan und Acetylen an einem als Widerstand dienenden Kohle-

stab, der sich in reinem Wasserstoff befand, bei Temperaturen zwischen 1000 und 2800° untersucht. Die Lötstellen des Kohlestiftes mit den Messingröhren, zwischen die er eingelassen war, wurden mit Wasser gekühlt, ebenso die den Stift umgebende Glocke, durch welche trockener und sorgfältig gereinigter Wasserstoff geleitet wurde. Das Erhitzen des Stiftes geschah durch elektrischen Strom; die Temperatur wurde mit dem Wanner'schen Pyrometer gemessen. Zur Gasanalyse wurde der Apparat von Soda u verwendet. Bis 1700° bilden sich nur CO und CH₄; wenn man die Kohle vorher durch Erhitzen im Chlorstom sorgfältig reinigt, wird die CH₄-Menge sehr gering (ca. 0,2%). Der CO-Gehalt kann bis zu 5% betragen. Oberhalb 1700° bilden sich außer Kohlenoxyd und Methan Spuren, oberhalb 1800° beträchtliche Mengen Acetylen. Sie steigen mit der Temperatur und betragen bei 2500° 4,2%. *M. Sack.*

H. Machn. Eine bequeme Darstellung von Trimethyläthylen. (Ar. d. Pharmacie 245, 518—519. 23./11. 1907. Königsberg.)
Vgl. diese Z. 20, 1686 (1907).

J. Bishop Tingle und Ernest E. Gorsline. Der verhältnismäßige Wert von Calcium, Natrium, Natriumamid und Natriummethylat für die Claisenreaktion. (Trans. Am. Chem. Soc., New-York. Nach Science 25, 405.)

Die Einwirkung dieser Körper auf Campher und verschiedene Ester unter besonderer Rücksicht auf die Temperatur, die Lösungsmittel und andere wichtige Faktoren ist untersucht worden. Das beste Kondensationsmittel ist Natriumdraht; Calcium- und Natriumamid sind ungefähr gleich in Wirksamkeit, stehen aber weit unter Natrium; Natriumäthylat wirkt am schwächsten. Die Einwirkung des Lösungsmittels ist sehr ausgesprochen, sie ist unabhängig von der Temperatur. Es erhebt sich die Frage, ob das Lösungsmittel nicht eine entscheidende chemische Rolle spielen kann, ähnlich, wie bei der Grignard'schen Reaktion. *D.*

E. Molinari. Neue allgemeine Reaktion, um aliphatische Doppelbindungen von solchen im Benzolkern zu unterscheiden. (Annuario Società chimica Milano 13, 116.)

Verf. hat festgestellt, daß alle Verbindungen, welche Doppelbindungen enthalten, die Eigenschaft besitzen, Ozon zu addieren. Diese Eigenschaft besitzen weder die dreifachen Bindungen, noch die Doppelbindungen im Benzolkern; so daß sie als ganz charakteristischer Unterschied zwischen aliphatischen Doppelbindungen und solchen im Benzolkern betrachtet werden kann. Die Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt: Eine kleine Menge der Substanz wird in einem Lösungsmittel gelöst, welches Ozon nicht bindet, und durch die Lösung ein Strom ozonisierter Luft geleitet. Wenn dieser Luftstrom nach dem Durchgang kein Ozon mehr enthält, liegt zweifellos eine Verbindung mit aliphatischen Doppelbindungen vor. *Bolis.*

J. Bishop Tingle und F. C. Blanck. Die Nitrierung des Benzols. (Trans. Am. Chem. Soc., New-York. Nach Science 25, 404.)

Eine Untersuchung der Bildung des Dinitrobenzols in Gegenwart von Schwefelsäure und von nicht oder nur schwach sauren, wasserentziehenden Agenzien hat ergeben, daß derselben die Bildung von Mono-

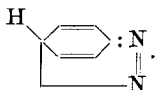
nitrobenzol vorangeht. Der Gebrauch der Schwefelsäure scheint eine reichere Ausbeute von rohem Nitrierungsprodukt zu ergeben, welches auch weniger Metaverbindung und in Alkohol lösliche gemischte Isomere enthält. *D.*

J. Bishop Tingle und F. C. Blanck. Die Nitrierung N-substituierter Aniline. (Trans. Am. Chem. Soc. Neu-York. Nach Science **25**, 404.)

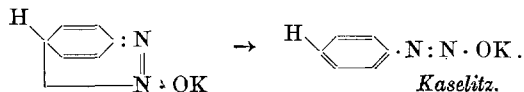
Im Anschluß an frühere Arbeiten stellt Verf. folgende vorläufige Regel auf: Bei der Nitrierung N-substituierter Anilinabkömmlinge mit Hilfe einer Mischung von Salpetersäure und irgend einer anderen Säure ist die Stellung der eintretenden Nitrogruppe von zwei Einflüssen abhängig, nämlich von der Natur der N-substituierenden Gruppe und der Stärke der Säure, die neben der Salpetersäure zugegen ist. Diese beiden Faktoren können so gewählt werden, daß sie sich gegenseitig aufheben oder verstärken. *D.*

J. C. Cain. Die Konstitution der Diazoverbindungen. (J. Am. Chem. Soc. **29**, 1049 ff. [1907].)

Verschiedene experimentelle Tatsachen und der Vergleich mit den Chinonen führen den Verf. zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel für das Diazoniumradikal:



Die beiden Salze will er wie folgt konstituiert wissen:



J. Bishop Tingle und L. F. Williams. Die Acylabkömmlinge des Ortho- und Paraminophenols. (Trans. Am. Chem. Soc., Neu-York. Nach Science **25**, 404.)

Von den bis jetzt bekannten 30 Abkömmlingen dieses Typus sind 13 von den Verff. zuerst dargestellt und 3 nach einfacheren neuen Methoden gewonnen worden, der Schmelzpunkt eines anderen ist berichtigt und die Existenz zweier weiterer als sehr zweifelhaft dargetan worden. *D.*

J. Bishop Tingle und Marshall P. Cram. Darstellung der Anilinabkömmlinge der Bernstein- und Phthalsäure. (Trans. Am. Chem. Soc., Neu-York. Nach Science **25**, 405.)

Die gewöhnlichen Methoden für Darstellung von Succinil und Succinilsäure sind etwas abgeändert, und Succinilid ist nach einem neuen und einfachen Verfahren gewonnen worden. Beschrieben ist auch ein neuer Prozeß für die Gewinnung von Phthalanil und ebenso einige Versuche über die Darstellung und Beständigkeit der Phthalanilsäure und des Phthalanilids. *D.*

Gustav Heller. Über mineralsaure Salze der Phthaleinreihe. (Z. f. Farben-Ind. **5**, 265—269. 15./7. 1906.)

Aus früheren Untersuchungen war bereits bekannt, daß die Phthaleine mit Mineralsäuren salzartige Verbindungen zu liefern im stande sind, in denen der Sauerstoff des Xanthenringes vierwertig zu sein scheint. Verf. beabsichtigt, durch seine Untersuchungen Material zu den von v. Baeyer und von Werner aufgestellten Theorien zu liefern,

indem er eine größere Zahl von salzartigen Derivaten des Galleins, Cöroleins und Oxyhydrochinonphthaleins darstellte. *Bucherer.*

1. H. Rupe und O. Siebel. 2. H. Rupe und A. Porai-Koschitz. Zur Kenntnis der Methinammoniumverbindungen. (Z. f. Farben-Ind. **5**, 301—304 u. 317—321. 15./8. u. 1./9. 1906. Basel.)

Zu 1. Unter Methinammoniumfarbstoffen verstehen Verff. Verbindungen von der Zusammensetzung z. B. des o- oder p-Amidobenzalacetons $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, die bei der Salzbildung in eine chinoide Form übergehen: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und dadurch den Charakter von Farbstoffen annehmen. Verff. haben eine größere Zahl von Verbindungen dargestellt, an denen sie ihre theoretischen Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution erläutern.

Zu 2. Verff. führen ihre Untersuchungen fort, die sie vor allem auf die m-Amidoverbindungen erstrecken, die eine chinoide Konstitution nicht anzunehmen vermögen und daher auch in Form ihrer Salze keine färbenden Eigenschaften besitzen sollten, was sich auch tatsächlich am Beispiel des m-Amidobenzalacetophenons nachweisen ließ. Verff. stellen die Methinammoniumbasen in Parallele mit dem Amidoazobenzol. *Bucherer.*

M. T. Bogert und R. R. Renshaw. 4-Aminophthalsäure und einige ihrer Abkömmlinge. (Transact. Amer. Chem. Soc., Neu-York, 27.—29./12. 1906. Nach Science **25**, 405.)

Diese Arbeit enthält eine Beschreibung der Eigenschaften und der Methoden zur Darstellung der 4-Aminophthalsäure und mehrerer ihrer Abkömmlinge. *D.*

Ludwig Knorr und Rudolf Waentig. Über Desoxykodein und Desoxydihydrokodein. XV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr. (Berl. Berichte **40**, 3860—3868. 13./8. 1907. Jena.)

Desoxykodein nimmt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome auf: $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$, weshalb die Base $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ als Desoxydihydrokodein in der Folge bezeichnet wird. Desoxykodein und Desoxydihydrokodein sind Phenolbasen, so daß in ihnen der indifferente Brücken- oder Mesosauerstoff des Kodeins zum Phenolhydroxyl aufgerichtet angenommen werden muß. Die Formeln sind im Text ersichtlich. Desoxykodein wurde durch Reduktion von Chlorokodid mit Zinkstaub und absol. Alkohol gewonnen. Aus verd. Methylalkohol kristallisiert das Desoxykodein in feinen, schimmernden Blättchen von häufig sechsseitigem oder rhombischem Umriß mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser; F. bei ca. 126° unter Aufschäumen zu einem glasig erstarrenden Öle. Desoxyhydrokodein wird sowohl aus Desoxykodein, wie aus Chlorokodid durch Reduktion mit der fünffachen Menge Natrium in siedender alkoholischer Lösung in einer Ausbeute von ca. 95% der Theorie gewonnen. Desoxyhydrokodein kristallisiert aus wasserhaltigem Äther in derben Krystallen, aus verd. Methylalkohol in schimmernden Blättchen, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. ca. 132° ohne Aufschäumen, $[\alpha]_{\text{D}^{15}} = 24^\circ$ in absol. Alkohol ($c = 5,171$). Weiter berichten Verff. von

Methinbasen der letzterwähnten Verbindung. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Fr.*

Ludwig Knorr, Heinrich Hörlein und Clemens Grimme. Über das Allo-pseudokodein, ein neues Isomeres des Kodeins. XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr. (Berl. Berichte 40, 3844—3851. 10./8. 1907. Jena.)

Mit Kodein strukturisomer ist das Pseudokodein. Bei der Darstellung reinen Isokodeins gelangten Verf. zu einem neuen Kodeinisomeren, dem Allo-pseudokodein, nebenbei entstand in relativ geringer Menge Pseudokodein. Allo-pseudokodein ist dem Pseudokodein optisch isomer und stellt ein helles, schwach blauviolett fluoreszierendes Öl dar, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und deshalb als jodwasserstoffsäures Salz analysiert wurde. Die bis zum konstanten Gewicht getrocknete Base zeigte in absolut-alkoholischer Lösung die Drehung $[\alpha]_D^{15} = 228^\circ$ ($c = 4,5$); die spezifische Drehung des Kodeins ist -135° , die des Pseudokodeins -94 . Jodwasserstoffsäures Allo-pseudokodein, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ$ löst sich in kochendem Wasser 1 : 10, krystallisiert daraus in zentimeterlangen, wasserfreien Spießen vom Zersetzungspunkt $280-285^\circ$. — Ferner berichten Verf. über Pseudokodeinon aus Allo-pseudokodein, Acetylallo-pseudokodein, Allo-pseudokodeinjodmethylat und 5-Methylmorphinmethinjodmethylat. Das Studium des Allo-pseudokodeins und seiner Derivate wird fortgesetzt. *Fr.*

Verfahren zur direkten vollständigen Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen. (Nr. 189 303. Kl. 12r. Vom 13./8. 1904 ab. Firma F. H. Meyer in Hannover-Hainholz.)

Patentspruch: Verfahren zur direkten vollständigen Ausscheidung der Teerdämpfe aus Schwelgasen, dadurch gekennzeichnet, daß die heißen Schwelgase gezwungen werden, in feiner Verteilung und wiederholt einen Teil des in besonderen Zellen befindlichen heißen Schwelgaskondensates (oder einer Flüssigkeit ähnlicher Zusammensetzung) zu durchstreichen, wobei in den einzelnen Zellen, entsprechend dem Mischungsverhältnis des darin befindlichen Kondensates, verschiedene Temperaturen aufrechterhalten werden. —

Durch das Verfahren wird auf wesentlich einfacherem Wege als bisher und fast kostenlos ein im technischen Sinne vollständig teerfreier Holzessig erhalten. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben. *Karsten.*

Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holz-sägemehl u. dgl. (Nr. 185 934. Kl. 12r. Vom 22./8. 1905 ab. Orljavec Chemische Fabrik, Jakob, Heinrich und Albert Müller in Pacrac [Slavonien].)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Verkohlung von Holzspänen, Holz-sägemehl, sowie überhaupt von verkleinertem Holz, darin bestehend, daß diese Materialien entweder mit Mineralsäure allein oder mit Mineralsäuren unter Zusatz eines Alkalis oder anderen Metalloxydes oder -hydroxydes (wobei jedoch die Mineralsäure im Überschuß vorhanden sein muß) versetzt und einer Destillation mit oder ohne Anwendung des Vakuums unterworfen werden, zum Zwecke der Gewinnung von Holzgeist, teerfreier Essigsäure, Spodiumersatz und Holzöl.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillationsdämpfe vor dem Eintritt in den Kühler durch ein glühendes Metallrohr geleitet werden, zum Zwecke der Gewinnung von Aceton direkt aus Holz.

Bei älteren ähnlichen Verfahren wurden stets teerhaltige Produkte erhalten, so daß es nicht möglich war, wie bei vorliegendem Verfahren durch direkte Zersetzung der Essigsäuredämpfe in einem glühenden Metallrohr Aceton zu erhalten. *Karsten.*

Verfahren zum Entfernen des Schwefels aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen. (Nr. 187 650. Kl. 26d. Vom 18./9. 1904 ab. Henry Spencer Blackmore in Mount Vernon, Grfsch. Westchester, V. St. A.)

Aus den Patentsprüchen: 1. Verfahren zum Entfernen des Schwefels aus schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen unter gleichzeitiger Gewinnung von kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen, darin bestehend, daß man die schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffe in flüssigem oder gasförmigem Zustand in der Hitze mit Carbiden zusammenbringt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumcarbid auf die schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffe einwirken läßt. —

Calciumcarbid wird in kleine Stücke gebrochen, die man in eine kleine geheizte Retorte bringt. Durch diese wird ein Strom des gasförmigen schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffs oder der einen solchen enthaltenden Mischung, beispielsweise Limaöl, hindurchgeleitet. Hierbei wird der Schwefel an Calcium gebunden, während der Kohlenstoff des Carbid an Stelle des Schwefels tritt. Es kann schwefelhaltiges Petroleum in zweckmäßiger Weise Verwendung finden zum Anreichern von Leuchtgas und zu vielen anderen Zwecken, wo die Gegenwart von Schwefel schädlich ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthalten, durch Überleiten der Gase über metallisches Nickel. (Nr. 183 412. Kl. 26a. Vom 14./5. 1905 ab. H. S. Elworthy, St. Albans, und E. H. Williamson, London.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Schaffung oder Erhöhung eines Methangehaltes in solchen Gasgemischen, welche Kohlenoxyd oder Kohlensäure (oder beide) neben Wasserstoff enthalten, durch Überleiten der Gase über metallisches Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gase eine solche Menge Wasserstoff zugesetzt wird, oder daß ein Gas von solchem Wasserstoffgehalt verwendet wird, daß der Wasserstoff in erheblichem Überschuß über die von dem Oxyde oder den Oxyden des Kohlenstoffs geforderte Menge vorhanden ist.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der überschüssige Wasserstoff ganz oder zum Teil durch Methan ersetzt wird. —

Gegenüber dem bereits bekannten Verfahren, bei welchem nur die theoretisch genügende Menge

Wasserstoff benutzt wird (engl. Patent 12 461/1902) wird die Ausbeute an Methan wesentlich erhöht.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan. (Nr. 184 229. Kl. 12o. Vom 5./11. 1905 ab. Dr. C. Claessen, Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Tetranitromethan, dadurch gekennzeichnet, daß man die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- und dampfförmigen Produkte in der für die Isolierung wasserunlöslicher organischer Substanzen üblichen Weise auf Tetranitromethan verarbeitet. —

Das Tetranitromethan konnte bisher nur auf dem gefährlichen Wege über das Nitroform mit geringer Ausbeute hergestellt werden. Bei vorliegendem Verfahren erhält man aus den gas- und dampfförmigen Produkten bis zu 50% vom Gewicht des Ausgangsmaterials an Tetranitromethan. Bei den bisherigen Versuchen zur Aufarbeitung der Produkte, die bei der Erhitzung aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Nitroderivate mit stark nitrierenden Mitteln erhalten wurden, war stets nur eine weitergehende Nitrierung eingetreten, nicht aber ein Abbau des Benzolmoleküls bis zur Bildung eines nitrirten aliphatischen Körpers wie bei vorliegendem Verfahren.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen). (Nr. 183 361. Kl. 12o. Vom 19./6. 1904 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlorhydrinen (Aryl- oder Aralkylchlorpropanolen) der Zusammensetzung $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Aryl}$ oder Aralkyl), dadurch gekennzeichnet, daß man Epichlorhydrin auf aromatische oder aromatisch-aliphatische magnesiumorganische Verbindungen einwirken läßt. —

Während die Einwirkung des Epichlorhydrins auf aliphatische magnesiumorganische Verbindungen nicht normal verläuft, sondern zur Glycerinbromchlorhydrinbildung führt, entstehen nach vorliegendem Verfahren in guter Ausbeute die aromatischen Chlorhydrine. Diese liefern mit Aminen der Fettreihe Aminoalkohole, die, ebenso wie die Chlorhydrine selbst, unmittelbar oder in Gestalt ihrer Abkömmlinge verwendet werden können, z. B. in der Parfümerie und Therapie.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden. (Nr. 185 932. Kl. 12o. Vom 14./12. 1905 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, darin bestehend, daß man gesättigte aliphatische Carbonsäuren im Gemisch mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen über Metalle, wie Eisen, Nickel, Zink, Zinn, Blei, Silber usw., oder über andere feste Körper, wie Glas, Bimsstein, Kochsalz usw., leitet.

Die direkte Reduktion der Carbonsäuren zu Aldehyden war bisher nicht möglich, und auch auf dem Umwege über die Säurechloride oder Anhydride konnte Formaldehyd nicht erhalten werden. Dies ist nach vorstehendem Verfahren möglich, das auch zur Darstellung anderer Aldehyde benutzt werden kann.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd (insbesondere auch in der Form von Paraformaldehyd) und von Ameisensäuremethylester. (Nr. 183 856. Kl. 12o. Vom 7./7. 1906 ab. Dr. Martin Goldschmidt in Dresden-A.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd (insbesondere auch in der Form von Paraformaldehyd) und von Ameisensäuremethylester, dadurch gekennzeichnet, daß man ameisen-saures Zinn erhitzt.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1 mit der Maßnahme, daß man, statt ameisen-saures Zinn als solches anzuwenden, Ameisensäuredämpfe über ein mäßig erhitztes Oxyd oder Hydroxyd des Zinns leitet. —

Die Darstellung der Aldehyde durch trockene Destillation der Kalksalze der Fettsäuren mit ameisen-saurem Kalk versagt bei dem ameisen-sauren Kalk selbst, bei dessen Destillation nur sehr geringe Mengen Formaldehyd entstehen. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, daß bei dieser Methode der Aldehyd erst bei einer Temperatur gebildet werden kann, bei der er sich bereits wieder zersetzt. Bei vorliegendem Verfahren tritt aber die Zersetzung des ameisen-sauren Zinns schon bei etwa 180° ein. Bei starker Abkühlung der flüchtigen Produkte wird gleichzeitig Ameisensäuremethylester kondensiert.

Karsten.

Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd, (Nr. 181 509. Kl. 12o. Vom 4./8. 1905 ab. [By]. Zusatz zum Patente 177 053 vom 13./7. [1905].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man anstatt alkalisch reagierender Metallsuperoxyde hier die sich von ihnen ableitenden Salze von Persäuren verwendet.

Die Entwicklung des Formaldehyds kann durch Zusatz von alkalisch reagierenden Substanzen, wie beispielsweise Pottasche, Natriumhydroxyd, Kalk usw. beschleunigt werden.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung eines schwerlöslichen Zinkformaldehydsulfoxylats. (Nr. 187 494. Kl. 12o. Vom 14./6. 1905 ab. [M]. Zusatz zum Patente 172 217 vom 20./4. 1905; s. diese Z. 19, 1905 [1906].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 172 217 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines schwer löslichen Zinkformaldehydsulfoxylats, darin bestehend, daß man zur Abscheidung des Formaldehydsulfoxylats aus einer Formaldehyd-zinkhydrosulfitlösung diese in der Wärme mit Zinkoxydhydrat oder Zinkcarbonat anstatt mit einem Alkali behandelt. —

Beispiel: 1 l einer 14%igen Zinkhydrosulfitlösung wird mit 220 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung versetzt und sodann mit 100 g Zinkcarbonat auf etwa 70° unter Rühren erwärmt. Es entweicht wenig Formaldehyd, und das Reduktionsvermögen der Lösung nimmt allmählich ab. Das Erwärmen wird fortgesetzt, bis das Reduktionsvermögen verschwunden ist. Das ausgeschiedene Zinkformaldehydsulfoxylat, gemengt mit überschüssigem Zinkcarbonat, kann zur weiteren Verarbeitung abfiltriert werden.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten. (Nr. 180 529. Kl. 12o. Vom 29./10. 1904 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung beständiger Verbindungen aus Aldehyden und Hydrosulfiten, darin bestehend, daß man 1 Mol. eines Aldehyds auf 1 Mol. eines Hydrosulfits bei Gegenwart solcher Mittel einwirken läßt, welche saures Sulfid in neutrales Sulfid überzuführen geeignet sind. —

Der Prozeß nach vorliegendem Verfahren spielt sich in der Weise ab, daß sich die Hälfte des im Hydrosulfit vorhandenen Schwefels in Form von Sulfid abspaltet, das sich leicht entfernen läßt, und daß der der anderen Hälfte des Schwefels entsprechende Molekülrest des Hydrosulfits mit dem Aldehyd zu Verbindungen zusammentritt, welche auf 1 Mol. Aldehyd 1 Atom Schwefel in der Oxydationsstufe SO enthalten und, abgesehen von Kristallwasser, der empirischen Formel RCH_2SO_3Me entsprechen. Die diesen Salzen entsprechenden Säuren werden als Aldehydsulfoxyssäuren bezeichnet.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten. (Nr. 182 691. Kl. 12o. Vom 23./4. 1904 ab. Nitritfabrik A.-G. in Cöpenick bei Berlin. Zusatz zum Patente 169 730 vom 6./3. 1903; siehe diese Z. 19, 1780 [1906].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 169 730 geschützten Verfahrens zur Darstellung konz. Ameisensäure aus Formiaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Essigsäure an Stelle von Ameisensäure zur Auflösung der mit Schwefelsäure oder sauren Sulfaten zu zersetzenden Formiate verwendet. —

Das Verfahren ist besonders in den Fällen anwendbar, wo geringe Mengen konz. Essigsäure im Destillat nicht schädlich sind. Die Reaktionsmasse selbst, die das Lösungsmittel mit neutralem Sulfat gemischt darstellt, kann stets von neuem benutzt werden.

Karsten.

Desgleichen. (Nr. 182 776. Kl. 12o. Vom 22./12. 1903 ab. Zusatz zum Patente 169 730 vom 6./3. 1903²⁾; siehe diese Z. 19, 1780 [1906].)

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens des Hauptpatentes, dadurch gekennzeichnet, daß die konz. Schwefelsäure in Form ihrer sauren Sulfate zur Zersetzung der Formiate benutzt wird. —

Das Verfahren gibt einen Weg zur vorteilhaften Verwendung des Bisulfates. Es führt, ebenso wie das des Hauptpatentes, zu einer glatten Umsetzung der Formiate in konz. Ameisensäure und neutrales Sulfat, während bei den für andere flüchtige Säuren üblichen Methoden die Temperatur hierfür zu hoch ist. Die Reaktionsmasse kann stets von neuem zum Lösen benutzt werden.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren. (Nr. 189 332. Kl. 12o. Vom 24./4. 1906 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.) Zusatz zum Patente 187 788 vom 10./3. 1906.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 187 788 geschützten Verfahrens zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Estern aus ungesättigten Fettsäuren und deren Estern durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von Kathoden aus platinisiertem Platin andere mit einer metallischen, katalytisch wirksamen Schicht überzogene Kathoden verwendet. —

Durch das Verfahren wird, ebenso wie bei dem des Hauptpatentes, eine katalytische Beschleunigung der Hydrierung herbeigeführt. Zweckmäßig und bei weniger wirksamen Metallen sogar notwendig ist die Wahl einer geringen Stromdichte.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren. (Nr. 186 740. Kl. 12o. Vom 1./12. 1905 ab. [By].)

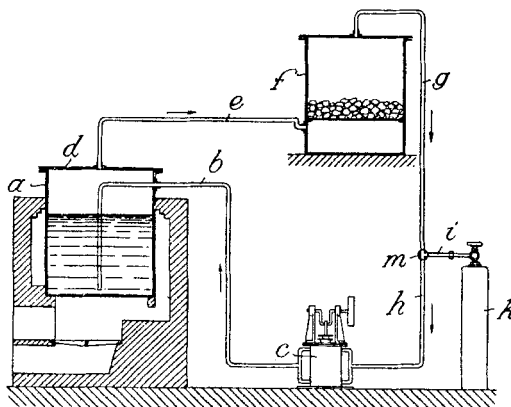
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monobromfettsäuren, darin bestehend, daß man auf ungesättigte Fettsäuren Brommetalle in Gegenwart von solchen Säuren einwirken läßt, welche befähigt sind, aus Brommetallen Bromwasserstoff frei zu machen. —

Die Anlagerung fertigen Bromwasserstoffs an die ungesättigten Fettsäuren ist insofern umständlich, als sich Bromwasserstoff durch Einwirkung von Säuren auf Brommetalle nicht rein herstellen läßt. Bei dem vorliegenden Verfahren, bei dem der Bromwasserstoff in statu nascendi angewendet wird, erhält man außerdem eine bessere Ausbeute und reinere Produkte.

Karsten.

Verfahren und Einrichtung zur Darstellung von Amidinen der höheren Fettsäuren. (Nr. 189 477. Kl. 12o. Vom 17./6. 1906 ab. Chemische Werke Hansa G. m. b. H. in Hemelingen bei Bremen.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Amidinen der höheren Fettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verarbeitenden Fettsäuren



unter Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß, z. B. im Autoklaven, mit im Kreislauf bewegtem, gasförmigem Ammoniak behandelt werden, wobei das von dem überschüssigem Ammoniak aus dem Autoklaven mitgerissene Reaktionswasser in einer Trockenvorrichtung abgeschieden, und das wasserfreie Ammoniak mittelbar oder unmittelbar wieder in den Autoklaven zurückgeführt wird.

2. Einrichtung zur Ausführung des Verfah-

²⁾ Früheres Zusatzpatent: 182 691; s. vorstehendes Referat.

rens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein zur Aufnahme der zu verarbeitenden Fettsäuren dienendes, geschlossenes Reaktionsgefäß (a), welches einerseits durch eine Leitung (b) unter Zwischenschaltung einer Förderpumpe (c) mit einem Ammoniakbehälter (k), andererseits mit einer an letzterem angeschlossenen Trockenvorrichtung (f) für das Ammoniak verbunden ist. —

Das Verfahren behebt die Schwierigkeiten der Darstellung der Amide aus den Ammoniumsalzen, die darin bestehen, daß diese Salze schwer darzustellen sind, und außerdem das bei der Reaktion gebildete Wasser auf die Amide spaltend wirkt. Das Ammoniak wird bei dem Verfahren sehr vollkommen ausgenutzt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure. (Nr. 186 214. Kl. 12o. Vom 25./11. 1905 ab. [Byl.]

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Monojodbehensäure, darin bestehend, daß man auf Monobrombehensäure, die aus Erucasäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht, Jodmetalle einwirken läßt. —

Der glatte Ersatz des Broms durch Jod ist überraschend, da in der entsprechenden Monochlorbehensäure das Chlor nicht durch Jod ersetzt werden kann, während sonst in organischen Verbindungen Chlor leicht durch Jod ersetzt wird. Aus der Ersetzbarkeit des Broms durch Jod mittels Jodkalium in der α -Bromarachinsäure (Monatshefte für Chemie **17**, 533 [1896]) ließ sich ein Schluß nicht ziehen, weil die α -Halogenfettsäuren häufig in ihrem Verhalten von den Isomeren sehr verschieden sind. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren. (Nr. 186 739. Kl. 12o. Vom 22./6. 1905 ab. Dr. Paul Hoering und Dr. Fritz Baum in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Dialkylbromacetamiden aus Dialkylcyanessigsäuren dadurch gekennzeichnet, daß man die Dialkylcyanessigsäuren durch Erhitzen, z. B. durch wiederholtes langsames Destillieren, in die entsprechenden Dialkylacetonitrile überführt, diese der Einwirkung von Brom unterwirft und die so gewonnenen Dialkylbromacetoneitrile mit konzentrierter Schwefelsäure zu den Dialkylbromacetamiden verseift. —

Die Dialkylbromacetamide sind bisher aus Dialkylessigsäuren hergestellt worden (Pat. 158 220; s. diese Z. **18**, 867 [1905]). Diese können technisch nur aus Dialkylmalonsäuren hergestellt werden, deren Darstellung ihrerseits die Umsetzung chloressigsaurer Salze mit Cyankalium erfordert, so daß bei der Darstellung der Dialkylessigsäuren das ursprüngliche mittels Cyankalium eingeführte Stickstoffatom verloren geht und als Amidstickstoff aufs neue eingeführt werden muß. Dieser Verlust wird bei vorliegendem Verfahren vermieden. Die einzelnen Reaktionen sind in der Patentschrift ausführlich erörtert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze. (Nr. 185 183. Kl. 12o. Vom 21./5. 1904 ab. Dr. Otto Stillich in Crefeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Sulfoessigsäure und ihrer Salze, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Produkt der Einwirkung von Alkali-

sulfiten auf die Mono-chloressigsäure die schweflige Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird. —

Die Möglichkeit der Entfernung der schwefligen Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation ist überraschend, weil nach früheren Literaturangaben die Sulfoessigsäure schon beim Kochen mit Wasser zerfallen sollte, während sich tatsächlich jetzt ergeben hat, daß sie sehr beständig ist. Das Produkt soll als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbindungen und ferner in Form seiner Ester zu Kondensationsreaktionen verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure. (Nr. 180 875. Kl. 12o. Vom 27./10. 1905 ab. [Kalle.]

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Thioglykolsäure aus Chloressigsäure, darin bestehend, daß man die Salze der Chloressigsäure mit den aus Alkali- oder den Erdalkalidisulfiden durch Einwirkung von Schwefel erhältlichen Polysulfiden umsetzt und die so erhaltenen Reaktionsprodukte hierauf mit einem Reduktionsmittel behandelt. —

Die Ausbeuten steigen bis auf 96%. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen. (Nr. 184 202. Kl. 12o. Vom 22./2. 1905 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Antimonlactatdoppelsalzen durch doppelte Umsetzung von Antimonylsulfat mit den neutralen Lactaten der Alkalien und derjenigen Metalle, welche lösliche Sulfate bilden, allein oder in Gemisch mit den Lactaten der alkalischen Erden. —

Bisher wurden die als Beizen zu verwendenden Antimonlactatdoppelsalze durch Einwirkung eines Gemisches von freier Milchsäure mit Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallactat auf Antimonoxyd erhalten, während bei vorliegendem Verfahren die Bildung durch doppelte Umsetzung geschieht. Die Erdalkalilactate für sich treten nur wenig in Reaktion, weil sich wahrscheinlich oberflächlich unlösliches Erdalkalisulfat bildet. Bei Gegenwart von Lactaten solcher Metalle, die lösliche Sulfate bilden, reagieren aber auch die Erdalkalilactate leicht. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von 9,12-Diketostearinsäure. (Nr. 180 926. Kl. 12o. Vom 12./10. 1904 ab. Dr. Andreas Georg Goldsobel in St. Petersburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 9,12-Diketostearinsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Auflösen von Ricinstearolsäure in konz. Schwefelsäure erhältliche 9,12-Ketoxystearinsäure mit Oxydationsmitteln behandelt. —

Die Salze der 9,12-Diketostearinsäure sind mit Ausnahme der in Wasser schwer löslichen Alkali- und Ammoniumsalze in Wasser unlöslich. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure. (Nr. 183 022. Kl. 12o. Vom 18./8. 1905 ab. Dr. Alexander Naumann und Dr. Ludwig Moeser in Gießen und Dr. Ernst Lindenbaum in Frankfurt a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von

Oxalsäure durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure, gekennzeichnet durch die Anwendung von Vanadinverbindungen als Sauerstoffüberträger. —

Das Vanadinpentoxyd wird bei dem Verfahren zu Tetroxyd reduziert, das dann durch die Salpetersäure wieder zu Pentoxyd oxydiert wird, worauf die Reaktion von neuem beginnt. Es sind daher nur ganz geringe Mengen Pentoxyd (0,001—0,002 g auf 1 g Zucker) erforderlich. Die Reaktion verläuft bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Das Verfahren liefert eine erheblich bessere Ausbeute als die Oxydationen ohne Zusatz von Vanadinpentoxyd. Es wird auch direkt Oxalsäure ohne Bildung von Zwischenprodukten gebildet und das Verfahren daher abgekürzt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern. (Nr. 182 045. Kl. 12o. Vom 28./3. 1906 ab. [Schering.]

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonaminsäureestern, darin bestehend, daß man Malonaminsäureester alkyliert.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Malonaminsäureestern zunächst eine Alkylgruppe einführt und die entstehenden Monoalkylmalonaminsäureester der weiteren Alkylierung unterwirft. —

Die direkte Alkylierung der Malonaminsäureester war nicht vorherzusehen. Wenn auch die Darstellung von Dialkylmalonsäureestern oder Monoalkylmalonsäureestern bekannt ist (vgl. Liebigs Ann. 204, 130 ff.), so läßt sich hieraus kein Rückschluß auf das Verhalten der Malonaminsäureester ziehen, da nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen war, daß die Säureamidgruppe bei der Alkylierung keinen schädlichen Einfluß ausübt. So ist z. B. eine direkte Alkylierung von Malonamid unbekannt; auch verläuft z. B. bei der Barbitursäure, die in engen Beziehungen zum Malonamid steht, die Alkylierung in der Weise, daß meist stickstoffalkylierte Produkte entstehen. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung von Säurenitrilen. (Nr. 181 723. Kl. 12q. Vom 9./8. 1903 ab. [B]. Zusatz zum Patente 157 909 vom 14./11. 1901¹⁾; s. diese Z. 18, 547 (1905).)

Patentansprüche: 1. Eine weitere Ausbildung des durch das Patent 157 909 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Säurenitrilen, darin bestehend, daß man statt der primären aromatischen Amine aromatische Hydrazine und deren Derivate verwendet und diese nach ihrer Umwandlung in die entsprechenden ω -Sulfosäuren mittels Formaldehydbisulfits durch die schließliche Einwirkung von Cyaniden in die entsprechenden Nitrile überführt.

2. Eine Abänderung des durch das Patent 157 909 und vorstehenden Anspruch 1 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrilen, darin bestehend, daß man statt der einheitlichen Amine bzw. Hydrazine zur Darstellung von Nitrilen Gemische von Aminen, bzw. Hydrazinen verwendet und diejenigen Bestandteile der Basen, die bei der Einwirkung von Aldehydbisulfiten ω -Sulfonsäuren zu liefern imstande sind, durch schließliche Behandlung mit Cyaniden in Nitrile überführt.

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 157 910; s. diese Z. 18, 548 (1905).

3. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 2 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Nitrilen, darin bestehend, daß man solche Nitrile, die mit den zu ihrer Darstellung benutzten Aminen bzw. Hydrazinen vermischt (d. h. verunreinigt) sind, mit den Bisulfitverbindungen derjenigen Aldehyde, welche zur Darstellung der betreffenden Nitrile verwendet wurden, behandelt und alsdann die unverändert gebliebenen Nitrile von den entstandenen ω -Sulfosäuren abtrennt, wodurch die unmittelbare Weiterverarbeitung dieser letzteren ermöglicht wird. —

Die Übertragung des Verfahrens des Hauptpatentes auf andere Amine als die dort verwendeten primären ist möglich, aber nur mittels der Formaldehydbisulfitverbindung, nicht dagegen beispielsweise mit Benzaldehyd. Dies ermöglicht die Trennung sonst schwer zerlegbarer Gemische, insbesondere auch die Entfernung von Aminen, die den Nitrilen noch beigemischt sein können, welche im Gegensatz zu den Aminen selbst nicht mehr mit Formaldehydbisulfit reagieren. *Karsten.*

Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen. (Nr. 182 774. Kl. 12k. Vom 15./5. 1906 ab. Dr. J. Tscherniac in London.)

Patentanspruch: Verfahren zur Ausscheidung von Cyanalkalien aus ihren Lösungen durch Aussalzen mittels festen Alkalis. —

Das Verfahren erleichtert die mit Schwierigkeiten verbundene Abscheidung der Cyanalkalien aus ihren Lösungen; die bisher wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen durch Eindampfen im Vakuum geschah, was wegen des bald eintretenden Erstarrens zu einer festen Masse unbequem war, weshalb komplizierte Verfahren, sei es zur Eindampfung in besonderen Apparaten in dünnen Schichten, sei es zum Krystallisieren der teilweise eingedampften Lösungen, vorgeschlagen worden sind, die aber auch nicht glatt verliefen. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm oder anderen Ferrocyanisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk. (Nr. 188 902. Kl. 12k. Vom 2./10. 1906 ab. Camille Petri in Straßburg i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm oder anderen Ferrocyanisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Massen zwecks Erhöhung der Ausbeute an löslichen Ferrocyanverbindungen vor oder nach dem Aufschließen mit Kalk mit einem Reduktionsmittel behandelt. —

Beim Auslaugen von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmassen in Gegenwart von Kalk bleibt Ferrocyan in Gestalt einer unlöslichen Verbindung zurück, deren Bildung gemäß vorliegendem Verfahren bei der Vorbehandlung mit einem Reduktionsmittel verhindert oder die durch Nachbehandlung mit einem solchen zersetzt wird. Man erhält demnach eine um 10—20% höhere Ausbeute an löslichem Ferrocyan. Als Reduktionsmittel können z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelcalcium u. dgl. verwendet werden. *Karsten.*

Verfahren zur Bearbeitung von Klebverbindungen mit Formaldehyd. (Nr. 188 340. Kl. 39b. Vom 28./2. 1904 ab. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Bearbeitung von Klebverbindungen, darin bestehend, daß man die im Wasser unlöslichen, mit chemischen Fällungsmitteln erhältlichen Verbindungen des Klebers oder kleberhaltigen Materiales mit Formaldehyd behandelt. —

Als Ausgangsmaterial kommen die chemischen Verbindungen des Klebers mit Metallsalzen, Gerbsäure, Pikrinsäure und solchen Fällungsreagenzien, die eine chemische Verbindung mit dem Kleber ergeben, in Betracht. Diese Stoffe besitzen nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften des Klebers. Man erhält durch die Einwirkung des Formaldehyds plastische, homogene, gegen mechanische und chemische Angriffe widerstandsfähige Massen, deren Widerstandsfähigkeit insbesondere gegen Wasser größer ist als bei den nach Patent 121 437¹⁾ erhaltenen. Gegenüber den ohne Formaldehyd erhältlichen Massen haben die vorliegenden den Vorzug, daß sie fest zusammenhängen, während sonst beim Trocknen bröcklige oder pulverige Produkte erhalten werden. Die Einwirkung des Formaldehyds kann entweder auf die getrocknete ausgefällte Verbindung, oder nachdem sie durch Alkaliüberschuß wieder gelöst ist, erfolgen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylool und von Tertiärbutyltoluol. (Nr. 184 230. Kl. 12o. Vom 2./2. 1906 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tertiärbutylxylool und Tertiärbutyltoluol, darin bestehend, daß man Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ auf m-Xylol oder Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder ähnlichen Kondensationsmitteln einwirken läßt, wobei man zur Einleitung der Reaktion anfangs entweder Chlorwasserstoff durchleitet oder eine geringe Menge Halogenbutyl zugibt. —

Das Verfahren ergibt ein reines Produkt in nahezu theoretischer Ausbeute, während bei der Darstellung aus m-Xylol und Isobutylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (franz. Pat. 208 872 und engl. Pat. 15 687/1890) nur ein unreines Produkt in geringer Ausbeute erhalten wird, und auch die Darstellung aus m-Xylol und Isobutylalkohol mittels Chlorzink keine günstigen Ergebnisse liefert. Der Ersatz des Halogenalkyls durch den ungesättigten Kohlenwasserstoff bei der bisher verwendeten Friedel-Craftschen Reaktion ist zwar in anderen Fällen schon vorgeschlagen worden, doch ließ sich in dem vorliegenden Sonderfall das günstige Resultat nicht voraussehen. Das Produkt dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von künstlichem Moschus. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol. (Nr. 182 217. Kl. 12o. Vom 1./12. 1905 ab. Dr. Arnold Reißert in Marburg a. L.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol, darin bestehend, daß man eine Lösung oder Suspension von o-Nitrotoluol bei Gegenwart von Lösungen der fixen

Alkalien oder ihrer Carbonate oder der Erdalkalien mit Quecksilberoxyd erhitzt. —

Während bei bloßer Einwirkung von Alkalien o-Nitrotoluol in Anthranilsäure übergeht, wird bei vorliegendem Verfahren ein quecksilberhaltiges Produkt gebildet, das in Alkali gelöst bleibt, in dessen kein Carboxyl enthält. Auch eine Aminogruppe ist nicht vorhanden, da der Körper in alkalischer Lösung frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat sehr leicht oxydiert. Wahrscheinlich ist ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch den Rest HgOH ersetzt oder zwei Wasserstoffatome durch Hg. Bei der Fällung der alkalischen Lösung mit Säuren entstehen Niederschläge von voluminösen gelblichen Massen, die sich äußerlich nicht wesentlich unterscheiden. Die Untersuchung hat ergeben, daß diese Niederschläge den Rest der fallenden Säure enthalten, so daß also verschiedene Verbindungen ausgeschieden werden. Das lösliche Reaktionsprodukt selbst hat noch nicht isoliert werden können. Das Produkt soll zur Darstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln benutzt werden. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 182 218. Kl. 12o. Vom 13./2. 1906 ab. Zusatz zum vorstehenden Patente.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 182 217 (siehe vorstehendes Referat) geschützten Verfahrens zur Darstellung einer Quecksilberverbindung aus o-Nitrotoluol, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung einer Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols das Erhitzen des o-Nitrotoluols mit Quecksilberoxyd und alkalischen Laugen so lange fortsetzt, bis der Niederschlag ein in Salzsäure unlösliches Reaktionsprodukt enthält.

Das nach dem Verfahren bei längerer Einwirkung entstehende unlösliche Produkt bildet sich bereits nach verhältnismäßig kurzem Kochen, doch nimmt seine Menge bei längerer Einwirkung beständig zu, ohne daß bisher das Nitrotoluol hätte vollständig in Reaktion gebracht werden können. Die neue Verbindung enthält 2 Atome Quecksilber auf einen Nitrotoluolrest. Sie soll, ebenso wie die des Hauptpatentes, zur Darstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln Verwendung finden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd. (Nr. 186 881. Kl. 12o. Vom 16./2. 1906 ab. Dr. Arnold Reißert in Marburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyd, darin bestehend, daß man die gemäß dem Verfahren des Patents 182 218¹⁾ erhältliche Diquecksilberverbindung des o-Nitrotoluols mit Salpetersäure oder mit salpetriger Säure oxydiert. —

Das vorliegende Verfahren bietet gegenüber anderen zur direkten Oxydation von o-Nitrotoluol vorgeschlagenen den Vorzug, daß man das o-Nitrotoluol vollständig in den Aldehyd verwandeln kann und nicht entweder die Oxydation nur partiell ausführen darf oder neben dem Aldehyd o-Nitrobenzoesäure erhält. *Karsten.*

Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminverbindungen aus den eisen- und eisenoxydulhaltigen Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln. (Nr. 184 497. Kl. 12q. Vom 8./12. 1905 ab. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G. in Grünau b. Berlin.)

¹⁾ Siehe diese Z. 14, 680 (1901).

¹⁾ Siehe vorstehendes Referat.

Patentanspruch: Verfahren zur Extraktion aromatischer Aminoverbindungen aus den eisen- und eisenoxydulhaltigen Reduktionsmassen mit geeigneten Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß während der Extraktion die fein durchlochenden Zwischenwände des Extraktors stark magnetisiert werden, wodurch die eisenhaltigen Rückstände angezogen und zurückgehalten werden. —

Bei den bisher üblichen Extraktionsverfahren bestand die Schwierigkeit, daß man zur Entfernung des sehr fein verteilten Eisenoxyduls bzw. Eisenoxydulhydrates die Extraktionsflüssigkeit sehr lange absetzen lassen oder mit sehr großen Mengen Lösungsmittel arbeiten mußte. Die bisher für ähnliche Zwecke vorgeschlagenen magnetischen Apparate sind indessen für das Verfahren nicht geeignet, weil die magnetischen Eigenschaften der hier zu verarbeitenden Eisenverbindungen nur schwach sind, und weil es sich um viel größere Mengen von Eisenverbindungen handelt als bei den früheren Verfahren. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Patentschrift näher beschrieben. Das Verfahren ermöglicht die Extraktion mit ungefähr einem Drittel der bisher erforderlichen Menge des Lösungsmittels und in etwa einem Drittel der Zeit. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate. (Nr. 185 663. Kl. 12q. Vom 22./4. 1906 ab. Fräulein Dr. Irma Goldberg in Genf [Schweiz]).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des p-Nitrodiphenylamins und seiner Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß man p-Nitrochlorbenzol auf aromatische Aminoverbindungen in Gegenwart von Kupferjodür oder von Jod und Kupfer einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht die nach den Angaben von Schöpf ff, Berl. Berichte **22**, 903 u. 3281 (1889), wie auch die Patentinhaberin festgestellt hat, nicht durchführbare Kondensation. Näher beschrieben ist die Darstellung von p-Nitrodiphenylamin, p-Nitro-p'-Tolylphenylamin, p-p'-Dinitrodiphenylamin und 4-Nitrophenylanthranilsäure. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin sowie Substitutionsprodukten desselben. (Nr. 187 810. Kl. 12q. Vom 8./3. 1906 ab. Frl. Dr. Irma Goldberg in Genf.)

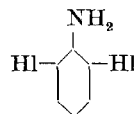
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Diphenylamin sowie Substitutionsprodukten desselben, darin bestehend, daß man aromatische Amine oder deren Acidyl derivative mit Brombenzol in Gegenwart von Kupferjodür erhitzt. —

Näher beschrieben ist das Verfahren unter Anwendung von Anilin, Acetanilid, den drei Nitranilinen, o-Anisidin, Anthranilsäure, l-Aminoanthrachinon. Außerdem ist noch eine Reihe anderer verwendbarer Körper genannt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine. (Nr. 180 204. Kl. 12o. Vom 23./7. 1905 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkylacylverbindungen drei- und mehrfach gechlorter aromatischer Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Chloratomen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkylverbindungen der genannten Amine mit Säurechloriden oder Säureanhydriden behandelt. —

Nach vorliegendem Verfahren gelangt man zu den ersten Repräsentanten alkylierter Acylverbindungen höher chlorierter Basen. Die Bildung dieser Verbindungen war nicht vorauszusehen, da beim Vorhandensein der Atomgruppe



sog. sterische Behinderungen in der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen leicht verständlich sind.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konz. Flußsäure. (Nr. 186 005. Kl. 12o. Vom 1./10. 1905 ab. Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung aromatischer Fluorverbindungen aus Diazo- und Tetrazoverbindungen durch Zersetzung mit konz. Flußsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zersetzung in Gegenwart von Eisenchlorid ausführt. —

Gegenüber dem Verfahren ohne Anwesenheit von Eisenchlorid (D. R. P. 96 153; s. diese Z. **11**, 440 [1898]), das bisher allein technisch in Frage kam, aber nur 6—20% Ausbeute ergab, wird im vorliegenden Verfahren eine Ausbeute von etwa 40% erhalten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren. (Nr. 183 793. Kl. 12q. Vom 22./2. 1905 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodiphenylmethanmonosulfosäuren darin bestehend, daß man Formaldehyd auf ein molekulares Gemenge von Dimethyl- bzw. Diäthylanilin und Dimethylanilin-m-sulfosäure einwirken läßt. —

Die unmittelbare Sulfonierung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan, die eine nach Patent 65 017¹) als Disulfosäure angesprochene Verbindung liefert, die aber nach Patent 88 085²) eine Monosulfosäure sein soll, verläuft nicht glatt, weil nicht nur gefärbte Nebenprodukte, sondern auch sulfonartige Verbindungen entstehen. Im Gegensatz dazu ist der Verlauf des vorliegenden Verfahrens außerordentlich glatt. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykolsäure. (Nr. 181 658. Kl. 12o. Vom 1./11. 1905 ab. [K a l l e].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykol-o-carbonsäure, darin bestehend, daß man o-Diazobenzoesäure mit Alkalipolysulfiden umsetzt und auf das dadurch erhaltene geschwefelte Derivat der Benzoesäure Chloressigsäure oder deren Alkalisalze einwirken läßt. —

Die in erstem Teil des Prozesses entstehende neue Verbindung ist nicht, wie zu erwarten war, Thiosalicylsäure, sondern unterscheidet sich von dieser durch ihre Unlöslichkeit in kaltem Alkohol.

Oettinger.

Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger

¹) S. diese Z. **5**, 692 (1892).

²) S. diese Z. **9**, 673 (1896).

Kohlenwasserstoffe bzw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen. (Nr. 181 288. Kl. 12g. Vom 21./9. 1905 ab. Dr. Albert Friedlaender in Berlin-Halensee.)

Patentansprüche: 1. Verfahren, um Phenol oder dessen Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der Homologen des Phenols, sowie Hydroxylderivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe bzw. Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe in Wasser löslich zu machen, darin bestehend, daß man die Hydroxylverbindungen mit den Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Salzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, vermischt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man zwecks Gewinnung von Phenolen aus Teeröl das Teeröl mit einer je nach dem Gehalte an Phenolen festgestellten, zur Lösung der Phenole gerade ausreichenden Menge einer konz. wässrigen Lösung eines sulfosauren Salzes aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt. —

Es kann noch nicht sicher erklärt werden, worauf die Erhöhung der Wasserlöslichkeit der Phenole beruht. Wahrscheinlich bilden sich lösliche Doppelverbindungen, wenigstens werden aus manchen Lösungen gut kristallisierende Körper abgeschieden. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Lösungen können als Desinfektionsmittel, für andere pharmazeutische oder kosmetische Zwecke benutzt werden. Man kann das Verfahren auch für Trennungen verschiedener Phenole voneinander und von unlöslichen Körpern verwenden. Die erhaltenen Lösungen können auch dazu benutzt werden, um die gelösten Körper in Reaktion zu bringen.

Oettinger.

Verfahren zur Zerlegung des bei der Sulfurierung von Guajacol entstehenden Gemisches von o- und p-Guajacolsulfosäure. (Nr. 188 506. Kl. 12g. Vom 25./7. 1905 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Zerlegung von Gemischen der Guajacol-o- und -p-sulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die freien Säuren oder ihre Salzlösungen in üblicher Weise in die basischen Salze der Erdalkalien, Erden oder Schwermetalle überführt und das unlösliche p-Salz von dem löslichen o-Salz nach den üblichen Methoden trennt, wonach gegebenenfalls die so erhaltenen Salze in bekannter Weise in die freien Säuren oder deren Alkalisalze übergeführt werden können. —

Das Verfahren ermöglicht die Trennung der beiden Isomeren, die in Form ihrer Alkalisalze wegen zu geringer Löslichkeitsdifferenzen nicht geschieden werden können. Bei der Sulfonierung entstehen im Gegensatz zu den Angaben des Patentes 109 789) nämlich die beiden Isomeren.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajacol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink. (Nr. 189 037. Kl. 12o. Vom 24./10. 1906 ab. Dr. Roesler in Dornach i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Vanillin aus Guajacol durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink, dadurch gekennzeichnet, daß man die

Reaktion in Gegenwart von Infusorienerde durchführt. —

Die Ausbeute beträgt bis zu 70% der angewendeten Menge Guajacol, während ohne die Anwendung von Kieselgur die Anlagerung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure an Guajacol nicht gelingt.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe. (Nr. 189 843. Kl. 12g. Vom 5./4. 1906 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Alkyläthern der aromatischen Reihe, darin bestehend, daß man auf Körper, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, Nitrosomono- oder -dialkylharnstoffe in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, Ammoniak oder organischen Basen einwirken läßt. —

Die Monoalkyl- und Dialkylharnstoffe sind leicht zugänglich und sehr beständig, während das Nitrosomethylurethan, das schon zur Darstellung von Kodein aus Morphin verwendet worden ist (Pat. 95 644)¹⁾, leicht zersetzlich und sehr giftig ist, so daß letztere Synthese im großen nicht ausführbar war.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffseitenketten. (Nr. 189 178. Kl. 12o. Vom 3./8. 1902 ab. Dr. Walther Lang in Ems.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Chinonen durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffseitenketten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxydationsmittel Manganoxysalze oder deren Doppelsalze unter Ausschluß von Schwefelsäureanhydrid verwendet.

2. Die Ausführung des in Anspruch 1 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß man dasselbe Mangansalz-Säuregemisch abwechselnd elektrolytisch oxydiert und zur Oxydation verwendet und so durch eine gegebene Menge Manganverbindung beliebige Mengen von Kohlenwasserstoffen usw. oxydiert. —

Bei der Anwendung der Manganisalze werden gute Resultate erhalten, während die höheren Oxydationsstufen des Mangans entweder ganz versagen oder schlechte Ausbeuten liefern. Das Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß man den zu oxydierenden Körper in das Elektrolysiergefäß gibt, so daß die elektrolytische Oxydation zu Manganisalz und die Wiederabgabe des Sauerstoffs an den zu oxydierenden Körper in einer Operation erfolgen.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH : COOH = 1 : 2). (Nr. 189 200. Kl. 12g. Vom 29./6. 1906 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure (SH : COOH = 1 : 2), darin bestehend, daß man o-Halogenbenzoesäuren mit Alkalisulphydraten, zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen, auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Das Verfahren verläuft im Gegensatz zu früher beschriebenen glatt und liefert ein reines Produkt bei nahezu quantitativer Ausbeute. Die Bildungsweise

1) S. diese Z. 13, 295 (1900).

1) S. diese Z. 11, 46 (1898).

war nicht vorauszusehen, da über die Einwirkung von Alkalisulphydrat auf Halogenearbonsäuren nichts bekannt war, und außerdem o-Chlorbenzoesäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien nur wenig Salicylsäure und hauptsächlich m-Oxybenzoesäure liefert.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung der 1,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure. (Nr. 188 505. Kl. 12g. Vom 7./4. 1905 ab. [C].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der 1,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure, darin bestehend, daß die 1,5-Aminonaphthol-2,7-disulfosäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt wird. —

Das Ausgangsmaterial wird erhalten, indem man 1,5-Naphthylaminsulfosäure sulfoniert, was im Gegensatz zu den Angaben der Patentschrift 69 555¹⁾ leicht möglich ist, und die 1-Naphthylamin-2,5,7-trisulfosäure mit Ätzkali verschmilzt. Karsten.

Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren. (Nr. 181 929. Kl. 12g. Vom 27./4. 1905 ab. [By].)

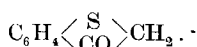
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren, darin bestehend, daß man 1, 8-Aminonaphtholsulfosäuren oder deren Salze mit aromatischen Aminen, deren Substitutionsprodukten oder Salzen in Gegenwart von Wasser erhitzt. —

Von dem Verfahren der Patentschrift 101 286¹⁾ der Klasse 22 ist das vorliegende prinzipiell verschieden. Während nach jenem Verfahren zur Darstellung von Nitroarylamino-naphtholsulfosäuren aus Aminonaphtholsulfosäuren und nitrirten Halogenarylderivaten, wie z. B. Dinitrochlorbenzol, das durch den Eintritt negativer Gruppen leicht ersetzbar gemachte Chloratom des Nitroarylderivates, das selbst keine Aminogruppe enthält, mit einem Wasserstoffatom der Aminogruppe der Aminonaphtholsulfosäure abgespalten wird, reagiert im vorliegenden Falle die Aminogruppe des zur Verwendung gelangenden aromatischen Amins mit der Aminogruppe der Aminonaphtholsulfosäure unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von bisher noch nicht bekannten 1-Arylamino-8-naphtholsulfosäuren. Oettinger.

Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten. (Nr. 184 496. Kl. 12o. Vom 11./3. 1906 ab. [Kalle].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Thionaphthenderivaten, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der o-Aminophenylthioglykolsäure mit Kupfercyanurecyankalium umsetzt und die so erhaltene o-Cyanphenylthioglykolsäure mit Ätzalkalien in der Wärme behandelt. —

Die Aminophenylthioglykolsäure wird aus Chloressigsäure und o-Aminothiophenol erhalten (Berl. Berichte 30. 607—608 und 2389 ff. [1897]) Bei der Verseifung der o-Cyanphenylthioglykolsäure entsteht 3-Amino(1)thionaphthen-2-carbonsäure und daneben 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure und 3-Oxy(1)thionaphthen,



Karsten.

Desgleichen. (Nr. 190 674. Kl. 12o. Vom 14./3. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 496 vom 11./3. 1906¹⁾; s. vorstehendes Ref.)

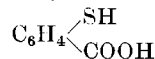
Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 184 496 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thionaphthenderivaten, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung der 3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure die zur Verseifung der o-Cyanphenylthioglykolsäure benutzten Ätzalkalien in solcher Konzentration anwendet, daß die entstehende 3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure in Form der Alkalisalze aus der Reaktionsmasse auskristallisiert.

2. Abänderung des durch Patent 184 496 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Thionaphthenderivaten, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung des 3-Oxy-1-thionaphthens die 3-Amino-1-thionaphthen-2-carbonsäure mit Säuren behandelt. —

Der Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl gelingt nach vorliegendem Verfahren leichter als durch fortgesetzte Einwirkung von Alkalien nach dem Hauptpatent. Karsten.

Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl). (Nr. 192 075. Kl. 12o. Vom 9./5. 1905 ab. [Kalle].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure (Thioindoxylcarbonsäure) oder von Gemischen dieser Säure mit 3-Oxy(1)thionaphthen (Thioindoxyl), darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Chloressigsäure auf die Thiosalicylsäure

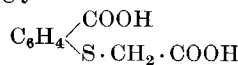


erhältliche Thioglykol-o-carbonsäure mit Alkalien verschmilzt.

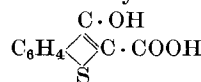
2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, darin bestehend, daß man, zwecks abschließlicher Gewinnung des 3-Oxy(1)thionaphthens, aus der gemäß Anspruch 1 erhaltenen alkalischen Lösung die 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure abscheidet und sie in wässriger Lösung oder Suspension erhitzt.

3. Ersatz der Thiosalicylsäure und der Chloressigsäure bzw. einer der beiden in dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2 durch ihre Alkylester. —

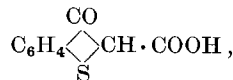
Die Thioglykol-o-carbonsäure



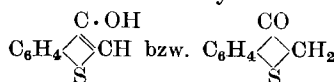
liefert zunächst Thioindoxylcarbonsäure



oder:



aus welcher weiter Thioindoxyl



entsteht.

Karsten.

¹⁾ S. diese Z. 6, 550 (1893).

¹⁾ S. diese Z. 12, 41 (1899).

¹⁾ Früheres Zusatzpatent: 190 291.

Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe. (Nr. 188 596. Kl. 12q. Vom 19./8. 1906 ab. [M]. Zusatz zum Patente 184 808 vom 26./5. 1906; s. diese Z. **20**, 2082 (1907).)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 184 808 geschützten Verfahrens zur Darstellung stickstoffhaltiger Derivate der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre aromatische Basen und Formaldehyd gleichzeitig, ev. unter Zusatz fixer Alkalien, auf Anthrachryson einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht es, die Darstellung des Kondensationsproduktes aus Anthrachinon und Formaldehyd (Patent 184 768)¹⁾ und die Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten daraus durch Einwirkung von primären aromatischen Basen (Patent 184 808)¹⁾ zu einer Operation zu vereinigen. *Karsten.*

Verfahren, um in der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure die Sulfogruppen teilweise oder ganz durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen zu ersetzen. (Nr. 181 722. Kl. 12q. Vom 17./1. 1903 ab. [By]. Zusatz zum Patente 175 024 vom 28./12. 1902; s. diese Z. **20**, 469 (1907).)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 175 024 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks teilweisen oder gänzlichen Ersatzes der Sulfogruppen in der 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure durch Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen an Stelle der Anthrachinon- α -monosulfosäure hier die nach dem Verfahren des Patentes 157 123, Kl. 12o erhältlichen 1,5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäuren verwendet. —

Als Zwischenglieder entstehen hierbei, indem zunächst nur eine Sulfogruppe ersetzt wird, die bisher nicht bekannten 1,5- und 1,8-Aminoanthrachinonsulfosäuren bzw. deren am Stickstoff substituierten Alkyl- und Arylderivate. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen. (Nr. 188 597. Kl. 12q. Vom 19./8. 1906 ab. [M]. Zusatz zum Patente 184 807 vom 26./5. 1906; s. diese Z. **20**, 2082 (1907).)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 184 807 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylaniline und Formaldehyd gleichzeitig auf Anthrachryson einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht es, die Kondensation von Anthrachryson mit Formaldehyd (Patent 184 768)¹⁾ und die Darstellung von Tetraalkyldiaminodibenzyltetraoxyanthrachinonen aus dem Kondensationsprodukte (Patent 184 807)¹⁾ in einer Operation auszuführen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe. (Nr. 181 176. Kl. 12o. Vom 18./12. 1904 ab. [B]. Zusatz zum Patente 176 018 vom 29./6. 1904; s. diese Z. **20**, 767 (1907).)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 176 018 geschützten Verfahrens zur Darstellung

von Benzanthron und dessen Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Benzanthronderivaten der Naphthanthrachinonreihe an Stelle des Anthrachinons und der entsprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte hier Naphthanthrachinon oder dessen sauerstoffhaltige Reduktionsprodukte mit Glycerin kondensiert. —

Beispiel: 10 Gewichtsteile Naphthanthrachinon werden in 200—300 Gewichtsteilen Schwefelsäure 62° Bé. suspendiert und mit 10 Gewichtsteilen Glycerin und 10 Gewichtsteilen Anilinsulfat versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Erhitzen auf 150° ist die Reaktion beendet. Die rote Schmelze wird in Wasser gegossen, der Niederschlag filtriert und neutral gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird er mit Aceton extrahiert, wobei ein Kondensationsprodukt vom F. 186—188°, welches als „Benznaphthanthron“ bezeichnet ist, begleitet von voraussichtlich isomeren, ganz analog sich verhaltenden Kondensationsprodukten, in Lösung geht und beim Eindampfen des Filtrats auskristallisiert.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung von 3-Chloralizarin und von Monochlorflavopurpurin. (Nr. 189 937. Kl. 22b. Vom 15./11. 1903 ab. R. Wedekind & Co. m. b. H. in Uerdingen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von 3-Chloralizarin und von Monochlorflavopurpurin, dadurch gekennzeichnet, daß auf die heißen, schwach angesäuerten, wässrigen Suspensionen des Alizarins oder Flavopurpurins naszierendes Chlor zur Einwirkung gebracht wird. —

Das 3-Chloralizarin ist bisher nur auf indirektem Wege durch Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor erhalten worden (Pat. 77 1794). Der glatte Verlauf des vorliegenden Verfahrens ist überraschend, da andere Oxyanthrachinone nur Spuren von Chlor aufzunehmen vermögen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von p-Diaminoanthrarufin- und p-Diaminochrysazinmonosulfosäure. (Nr. 190 476. Kl. 22b. Vom 5./9. 1906 ab. [B].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Diaminoanthrarufin- bzw. p-Diaminochrysazinmonosulfosäure, darin bestehend, daß man die entsprechenden Disulfosäuren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Reduktionsmitteln oder reduzierend wirkenden Substanzen behandelt. —

Das Verfahren ermöglicht die Durchführung der Abspaltung einer Sulfogruppe, die bei den vorliegenden Ausgangsmaterialien im Gegensatz zu anderen Anthrachinonderivaten bisher nicht ohne Nebenreaktionen möglich war. Von dem Verfahren nach Patent 108 578²⁾ unterscheidet sich das vorliegende dadurch, daß dort die Abspaltung durch die theoretische Menge oder einen Überschuß des Reduktionsmittels unter gleichzeitiger Bildung einer Leukoverbindung erfolgte, die wieder oxydiert werden mußte, während bei dem vorliegenden Verfahren nur sehr geringe Mengen des Reduktionsmittels erforderlich sind und die Abspaltung selbst durch die Schwefelsäure herbeigeführt wird.

Karsten.

¹⁾ S. diese Z. **7**, 629 (1894).

²⁾ S. diese Z. **13**, 95 (1900).

¹⁾ S. diese Z. **20**, 2082 (1907).

Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure. (Nr. 191 855. Kl. 12p. Vom 11./7. 1906 ab. [K a l l e].)

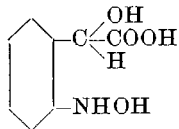
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Anthroxansäure, darin bestehend, daß man auf die wässerigen Lösungen eines o-nitromandelsauren Salzes bei Gegenwart von Chlorammonium die für die Nitrosstufe berechnete Menge Zinkstaub oder anderer fein verteilter Metalle einwirken läßt, nach beendeter Reduktion der Nitroverbindung vom Metallrückstand abfiltriert, das Filtrat ansäuert und so lange mit überschüssigem Alkali behandelt, bis die anfangs dunkelviolette Lösung sich aufgehellt hat. —

Der zunächst gebildete Körper hat zwar die Zusammensetzung einer Nitrosomandelsäure, ist aber mit dieser nicht identisch, wie sich daraus ergibt, daß Nitrosomandelsäure bei gleicher Behandlung keine Anthroxansäure liefert, sondern eine andere Verbindung, die erst durch Einwirkung von Alkalien in Anthroxansäure übergeht. Daher ist auch die Annahme, daß bei der Bildung von Anthroxansäure aus o-Nitrosomandelsäurenitril (Berl. Berichte 39, 2339) intermediär Nitrosomandelsäure gebildet werde, nicht zutreffend. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure. (Nr. 184 693. Kl. 12p. Vom 21./3. 1906 ab. [K a l l e].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung, darin bestehend, daß man o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak in ammoniakalischer oder sodahaltiger Lösung reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt alsdann mit Mineralsäuren behandelt. —

Bei der Reaktion entsteht wahrscheinlich zuerst Hydroxylaminmandelsäure,



aus der sich dann Anhydrohydroxylaminmandelsäure durch Wasserabspaltung bildet. Letztere hat den F. 162° (unscharf), ist leicht in warmem Wasser, verd. Sodalösung, Alkohol und Benzol löslich, weniger in kaltem Wasser. Sie kann in Isatin übergeführt werden (Patent 184 694; s. folgendes Referat.) *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Isatin. (Nr. 184 694. Kl. 12p. Vom 21./3. 1906 ab. [K a l l e].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Isatin, darin bestehend, daß man die aus o-Nitromandelsäure nach dem Verfahren des Patentes 184 693 (s. vorstehendes Ref.) erhaltliche Verbindung mit Essigsäureanhydrid oder wässerigen Alkalien in der Wärme behandelt. —

Das Ausgangsmaterial ist wahrscheinlich Anhydrohydroxylaminmandelsäure. Isatin entsteht schon bei bloßer Erhitzung der Verbindung, jedoch ist bei Zusatz der angegebenen Mittel die Ausbeute besser. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 189 841. Kl. 12p. Vom 17./7. 1906 ab. Zusatz zum Patente 184 693 vom 21./3. 1906; siehe vorstehendes Referat.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent

184 693 geschützten Verfahrens zur Darstellung einer beim Erhitzen in Isatin übergehenden Verbindung aus o-Nitromandelsäure, darin bestehend, daß man hier die freie Säure mit etwa 2 Mol. Zinkstaub oder der äquivalenten Menge anderer fein verteilter Metalle in neutraler wässriger Suspension behandelt, nach beendeter Reduktion der Nitroverbindung das Reaktionsgemisch ohne vorherige Filtration vom Metallrückstand, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen, allmählich mit Mineralsäuren bis zur deutlich kongosauren Reaktion versetzt und einige Zeit stehen läßt. —

Das Verfahren hat gegenüber dem des Hauptpatentes den Vorzug, daß sowohl der Salmiak als auch der Überschuß an Reduktionsmittel erspart wird. Zuerst wird die Nitromandelsäure zu einem Produkt reduziert, das wahrscheinlich der Nitrosstufe entspricht. Beim Ansäuern bildet sich dann Hydroxylaminmandelsäure, und nach einiger Zeit scheidet sich Anhydrohydroxylaminmandelsäure ab. Wesentlich zur Erzielung guter Ausbeuten ist die Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung und die Verwendung nur der ausreichenden Mengen Reduktionsmittel. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe. (Nr. 184 601. Kl. 12q. Vom 13./8. 1905 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe, darin bestehend, daß man Chinonmonimine auf aromatische Aminokörper mit freier Parastellung im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und in verd. salzsaurer Lösung einwirken läßt, derart, daß das Imin sich dem Amin gegenüber niemals im Überschuß befindet. —

Die Kondensation verläuft rasch, und die gebildeten Indophenole scheiden sich entweder sofort aus oder können durch Säure- oder Salzzusatz abgeschieden werden. Gewöhnlich entsteht neben der Leukoverbindung eine geringe Menge des Indophenols selbst. Näher beschrieben ist die Verwendung von p-Aminophenol und o-Chlor-p-aminophenol einerseits, α -Naphthylamin, o-Toluidin, Äthyl-o-toluidin, α -Naphthylamin-6-sulfosäure andererseits. Ein Teil der Produkte ist bereits aus dem franz. Pat. 330 388 und dem deutschen Pat. 133 481 bekannt. *Karsten.*

Desgleichen. (Nr. 184 651. Kl. 12q. Vom 13./8. 1905 ab.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Leukokörpern der Indophenolreihe, darin bestehend, daß man Chinondiimine auf Phenole mit freier Parastellung im Verhältnis ihrer Molekulargewichte und in verd. salzsaurer Lösung einwirken läßt, derart, daß das Imin sich dem Amin gegenüber niemals im Überschuß befindet. —

Näher beschrieben ist die Darstellung der Leukindophenole aus dem Chinondiimin aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol, aus der Chinondiiminsulfosäure aus p-Phenylendiaminsulfosäure und o-Kresol, aus dem Chinondiiminderivat aus p-Aminodiphenylaminsulfosäure und Phenol. Das erste von diesen ist bereits durch Patent 134 947 bekannt. *Karsten.*

Apparat zur Verarbeitung von Kadavern usw. (Nr. 187 387. Kl. 16. Vom 12./8. 1905 ab. G. H ö n n i c k e in Schönberg b. Berlin.)

Patentanspruch: Apparat zur Verarbeitung von Konfiskaten, Kadavern usw. durch gespannten Dampf, bestehend aus einem senkrechten, festen Zylinder mit zur Trocknung dienendem, von einem Rührwerk bestrichenen Heizboden, gekennzeichnet durch einen oberhalb des Trockenraumes bzw. des Heizbodens angeordneten wagerechten Schleuderrost, welcher bei Einleitung der Trocknung den verbliebenen festen Materialrückstand selbsttätig über seinen Rand hinweg nach unten befördert. —

Die Vorrichtung bezweckt, nach beendeter Durchdämpfung die Massen ohne Umladen und ohne eine besondere Manipulation aus dem Dämpfraum heraus etwa auf einen geheizten Doppelboden behufs Trocknung zu befördern. *Wiegand.*

Verfahren zur Reinigung von Gelatine. (Nr. 185 862.

Kl. 22i. Vom 2./12. 1905 ab. Dr. Max Siegfried in Leipzig.)

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Gelatine, darin bestehend, daß man ihre wässerigen Lösungen mit Ammoniak oder Ätzalkalien oder wasserlöslichen organischen Basen oder den Alkalisalzen oder den Ammoniumsalzen schwacher Säuren vermischt und von den entstandenen Niederschlägen trennt. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung einer Gelatine, die klare Lösungen ergibt. Die Benutzung leicht wasserlöslicher Klärungsmittel hat gegenüber der von Kalkmilch (franz. Pat. 333 277) den Vorzug, daß die Klärung vollständiger und ohne wesentliche Verminderung der Gelatinierfähigkeit geschieht, und daß sie sich bei starker Konzentra-

tion vornehmen läßt, ohne daß dadurch die Entfernung des Klärmittels erschwert wird, die durch einfaches Einlegen der aus der erstarrten Masse geschnittenen Scheiben in kaltes Wasser erfolgen kann. *Karsten.*

Verfahren zur Gewinnung von Edestin aus Baumwollsamensamen oder deren Preßrückständen. (Nr.

189 228. Kl. 53i. Vom 20./5. 1905 ab. Dr. Robert Levi in Altona.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Edestin aus Baumwollsamensamen oder deren Preßrückständen, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst die Nebenbestandteile durch Behandlung mit Lösungen saurer Salze (Aluminiumsulfat, Alaun u. dgl.) oder mit freier Säure enthaltender Salzlösung, z. B. salzsäurehaltiger Kochsalzlösung, aus dem Ausgangsmaterial entfernt und hierauf das Edestin mittels 0,3%iger Salzsäure auslaugt. —

Bei den bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Eiweißkörpern wurden keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische von Eiweißkörpern und stickstoffhaltigen Stoffen gewonnen, weil durch die zur Behandlung dienenden Verfahren eine Zersetzung der Eiweißkörper eintrat, was bei vorliegendem Verfahren nicht der Fall ist, so daß ein vollkommen reines Produkt erhalten wird. Das Verfahren beruht in erster Linie auf der ganz verschiedenen Wirkung der Salzsäure je nach der Art ihrer Verwendung, wodurch einmal die Entfernung der Verunreinigungen ohne Lösung des Edestins, auf der andern Seite dessen Auslaugung ermöglicht wird. *Karsten.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Bergbau in Griechenland. Die verschiedenen Bergbauunternehmungen in Griechenland haben in den letzten Jahren kritische Zeiten gehabt. Die Preise ihrer Produkte waren an sich niedrige, durch das Sinken des Agios repräsentierte der in Gold eingehende Erlös auf dem griechischen Platze eine geringere Summe von Drachmen in Papiergeld als in früheren Jahren, die daraus zu bestreitenden Löhne, Gehalte und sonstige Ausgaben ließen daher kaum einen Reingewinn übrig, und man war darauf gefaßt, daß bald mehrere Unternehmungen den Betrieb einstellen werden. Doch das Jahr 1906 brachte eine glückliche Wendung, indem auf dem Weltmarkte die Preise des Eisens, Kupfers und Bleies bedeutend stiegen. Die Société hellénique in Laurium, welche seit drei Jahren mit Verlust arbeitet, hat im zweiten Semester 1906 zum erstenmal infolge des hohen Bleipreises einen Gewinn aufzuweisen. Sie erzeugte im ganzen Jahre 5345 Tons Blei. Die gesamte Bleiproduktion Griechenlands betrug 12 000 Tons im Jahre 1906 gegen 13 700 Tons im Jahre 1905. Von der großen Zahl von Bergwerkskonzessionen, welche von der Regierung erteilt wurden, sind sehr wenige ausgenutzt worden, so sind auf den Kykladeninseln in Syra 5, in Andros 10 Konzessionen erteilt, ohne daß eine ausgenutzt wurde. Bei den meisten Bergwerkskonzessionen dürfte das Hindernis darin liegen,

daß die betreffenden Erze zu wenig Metall enthalten.

Die steigende Stahlproduktion in den Vereinigten Staaten von Amerika hatte eine gesteigerte Nachfrage nach Magnesit zur Folge. Das Magnesitwerk in Mantudhi auf Euböa produzierte im Jahre 1906 32 194 Tons gegen 22 747 Tons i. J. 1905. Andere Magnesitlager befinden sich bei Xirochori auf Euböa, bei Mariki nächst Theben, Hermioni in Argolis.

Mit der Ausbeutung der Marmorlager befaßt sich die englische Gesellschaft Marmor Limited, welche seit 1897 besteht. Dieses Unternehmen besitzt Marmorbrüche in Dionysos, nächst Athen, im Peloponnes bei Tripolis, Argos, Pyrgos usw. Die Gesellschaft bricht jährlich 1000 cbm Marmor, dessen Wert sich je nach Qualität zwischen 300 und 400 Drachmen für den Kubikmeter bewegt. Die Gesamtausbeute an Marmor in Griechenland im Jahre 1904 war 3258 cbm. Im Jahre 1905 2330 cbm.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Den Aufschwung der Kautschukindustrie in den letzten 25 Jahren zeigen folgende Zahlen: