

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Henri Vigreux. Neuer Kühler mit Absaugevorrichtung. (Bll. Soc. chim. 3/4, 855—858. August 1908.)

Der Apparat besteht aus einem Liebig'schen Kühler, dessen inneres Rohr zur Erleichterung der Kondensation mit Spitzen und Scheiben und an seinem oberen Ende mit einer Saugpumpe A versehen ist. Die Saugpumpe ist an das Ausflußrohr des Kühlmantels angeschmolzen und wird durch das abfließende Kühlwasser in Tätigkeit gesetzt. Der Kühler wird in senkrechter Stellung über der zu verdampfenden Flüssigkeit befestigt, so daß sein unteres Ende in das Gefäß bis nahe über den Flüssigkeitsspiegel hineinragt. Die weggehenden Gase werden von der Pumpe durch den Kühler gesaugt und kondensieren sich hier. Etwa nicht kondensierte Anteile werden mit dem abfließenden Wasser der Saugpumpe mitgerissen. Verf. hat diesen Apparat noch in anderer Weise ausgeführt: Das Kühlerrohr hat an seinem oberen Ende kurz vor dem Verbindungsrohr mit der Saugpumpe ein Zweigrohr, das innerhalb des Kühlmantels an dem ersten heruntergeführt ist und unten seitlich aus dem Mantel austritt. Es mündet dann in ein Sicherheitsrohr, das mit derselben Flüssigkeit beschickt ist, die verdampft werden soll. Die in dem Kühler nicht absorbierten Gase werden in diesem Zweigrohr kondensiert. Der Apparat kann zur raschen Verdunstung von Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin usw. benutzt werden.

Wr.

Robert Goldschmidt. Vorrichtung zur Erzeugung gefärbter Flammen. (Bll. Soc. chim. Belg. 22, 255—259. Sept. 1908.)

Der Apparat beruht, ähnlich wie der von Riesenfeld und Wohler, auf Erzeugung feinsten Tropfen der Salzlösungen durch elektrolytische Gasentwicklung, ist aber so konstruiert, daß nur kathodisch entwickeltes Gas der Zerstäubung dient, anodische Zersetzungsprodukte, namentlich Chlor, nicht in die Flammen gelangen. Die Vorrichtung erfordert aber, in einem Becherglas montiert, bedeutend größere Flüssigkeitsmengen, als die früher vorgeschlagenen Verfahren.

Herrmann.

Ernst Jänicke. Die Schmelzen des reziproken Salzpaars $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{Cl}_2$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$. (Kali 2, 207—212. 15./5. 1908. Hannover.)

Der Aufsatz ist ein Auszug einer Abhandlung über reziproke Salzpaare. Die Methode der Untersuchung bestand in der Aufnahme von Abkühlungskurven von Salzmischungen verschiedenster Zusammensetzung. Die Resultate der Arbeit sind in zahlreichen Kurvenbildern und Schmelzdiagrammen zusammengefaßt, die eingehend erläutert werden. Für Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Herrmann.

Marcel Delépine. Nachweis von Kupfer und Eisen. (Bll. Soc. chim. 3/4, 652—654. Juni 1908.)

Die Alkalisalze der Dialkylthiosulfocarbinsäure

sind sehr geeignet, Metalle aus wässrigen Lösungen durch organische Lösungsmittel auszu ziehen; um so mehr, als sie mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt usw. so intensive Färbungen geben, daß diese als Nachweis der Metalle gelten können. Am stärksten ist diese Färbung mit Kupfer. Zum Nachweis von Spuren Kupfer und Eisen versetzt man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Alkalidialkylthiosulfocarbat, fügt etwas reinen Äther hinzu, schüttelt, setzt einige ccm Benzol zu, schüttelt wieder und läßt absitzen. Die Benzinschicht gießt man ab. Ist sie gelb gefärbt (Kupfer), so wiederholt man die Operation. Die so erhaltene Benzollösung dampft man zu Trockne ein, setzt zwei Tropfen Salpetersäure zu, dampft wieder ein und glüht. Es bleiben Kupfer- und Eisenoxyd zurück. Das erste zieht man mit 1 Tropfen Salpetersäure aus und verdampft die Lösung zur Trockne. Gibt man nun wieder etwas von der Carbatlösung zu, so gibt sich die Anwesenheit des Kupfers durch eine kräftige braungelbe Färbung zu erkennen. Man kann das Kupfer auch mit Ferrocyankalium nachweisen. Das Eisenoxyd bringt man durch Schmelzen mit etwas Kaliumbisulfat in Lösung, löst die Schmelze in sehr verdünnter Rhodanidlösung auf und schüttelt mit Äther. Färbt sich die ätherische Schicht rosa, so ist Eisen vorhanden. Feste oder gefärbte Substanzen verascht man, nimmt die Asche in Salpetersäure auf, dampft ein und glüht. Die weitere Behandlung ist wie vorher beschrieben. Verf. hat nach dieser Methode Kupfer und Eisen auch in destilliertem Wasser, in pharmazeutischen Extrakten, in Schneckenblut usw. nachgewiesen. Das Reagens kann man sich durch Mischen von Dialkylamin mit Schwefelkohlenstoff und Verdünnen mit wenigstens der hundertfachen Menge Wasser herstellen.

Wr.

Warynski und Mdivani. Über eine Bestimmungsmethode der Alkalivanadate mit Hilfe von Zinnchlorür. (Bll. Soc. chim. 3/4, 626—628. Juni 1908.)

10 ccm der Vandatlösung (1 ccm = 0,008 48 g V_2O_5) werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 10 ccm konz. Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Zu dieser Lösung gibt man so lange Zinnchlorürlösung (2%ig.), bis ein herausgenommener Tropfen mit Ammoniummolybdat Blaufärbung zeigt. Die Ammoniummolybdatlösung ist 3%ig. Die Zinnchlorürlösung wird durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung eingestellt. Man kann die Vanadatbestimmung, sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ausführen.

Wr.

H. Caven und D. Raquet. Qualitative Analyse der Phosphate und anderer löslicher Salze in saurer Lösung. (Bll. Soc. chim. 3/4, 622—626. Juni 1908.)

Wenn man im Gang der qualitativen Analyse die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle entfernt, die Lösung durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit und mit Salpetersäure das Eisen oxydiert hat und nun nach Zusatz von Chlorammonium mit Ammoniak übersättigt, so können außer den Hydroxyden von Aluminium, Chrom und Eisen

auch deren Phosphate, ferner die Phosphate von Magnesium, Calcium, Barium und Strontium, und, wenn nicht genug Chlorammonium vorhanden ist, auch die Phosphate des Nickels, Kobalts und Zinks ausfallen. Bei Gegenwart von Oxalsäure, Flußsäure, Kieselsäure und Borsäure fallen die Calcium-, Barium- und Strontiumsalze dieser Säuren ebenfalls mehr oder weniger vollständig aus. Die Weiterbehandlung eines derartigen Gemisches ist sehr umständlich. Verf. hat hierfür einen einfachen Ausweg gefunden. Der ammoniakalische Niederschlag wird mit $\frac{1}{10}$ -n.- Na_2CO_3 -Lösung verrührt und dann mit etwas Natriumsuperoxyd versetzt, worauf man kurz kocht. In der erhaltenen Lösung findet sich die Tonerde als Phosphat, das Chrom als Chromat und alles Zink, außerdem sämtliche vorhandene Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure, Flußsäure und Kieselsäure als Natriumsalz. Der in der Sodalösung unlösliche Anteil wird in der Kälte mit Essigsäure (1 : 10) angesäuert. Ungelöst bleibt dabei der größte Teil des Mangans als $\text{Mn}(\text{OH})_2$ und alles Eisen als Phosphat. Gelöst werden alle Verbindungen der alkalischen Erden. Der Nachweis der einzelnen Bestandteile erfolgt nach bekannten Methoden.

Wr.

H. Baubigny. Über die Trennung von Chlorsilber und Jodsilber. (Bil. Soc. chim. 3/4, 629—630. Juni 1908.)

Die Methode von H a g e r (Z. anal. Chem. 10, 341) zur annähernden Trennung von Chlor, Brom und Jod kann zur genauen Trennung von Chlor- und Jodsilber auf folgende Weise benutzt werden: Die gut ausgewaschenen Chloride werden vom Filter getrennt und auf dem Wasserbade mit 100 ccm einer Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat (100 g käuflichem Ammoniumcarbonat und 20 ccm 20%iges Ammoniak im Liter) digeriert. Nach einigen Minuten läßt man erkalten, gießt die Lösung durch das vorher benutzte Filter und wiederholt das Digerieren mit Ammoniumcarbonat. Nun filtriert man ab, wäscht das ungelöst bleibende Jodid mit ammoniakhaltigem Wasser, trocknet und wägt. Aus der Differenz mit dem Gesamtgewicht der Halogenide berechnet sich das im Ammoniumcarbonat gelöste Chlorsilber. Die Resultate sind genau.

Wr.

H. Baubigny. Bestimmung der Halogene in organischen Chlorbromverbindungen. (Bil. Soc. chim. 3/4, 630—633. Juni 1908.)

Man verbrennt die Verbindung in üblicher Weise mit Hilfe des Chrom-Schwefelsäuregemisches in Gegenwart von Silbersulfat. Die entstehenden Halogene werden in schwach alkalischer Natriumsulfatlösung aufgefangen. Die Vorlage teilt man in zwei gleiche Teile und fällt in dem einen nach Ansäuern mit viel Salpetersäure und Wegkochen der schwefligen Säure Chlor und Brom zusammen mit Silbernitrat und stellt das Gewicht der Silberhalogene fest. Den anderen Teil säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, neutralisiert wieder und dampft auf 20—25 ccm ein. Nun zerstört man durch Permanganat das Sulfid und setzt (für Brommengen von 0,1—0,4 g) 0,3—0,4 g Kaliumpermanganat und 4—8 g Kupfersulfat zu; durch Umrühren bringt man alles in Lösung. Das Gefäß (flache Schale) mit der Lösung stellt man nun in einen evakuierten Raum über Pottasche. Wenn die Flüssigkeit eingetrocknet

ist, ist alles Brom verschwunden. Der Salzürschlag wird mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Lösung enthält alles Chlor, das man mit Silbernitrat abscheidet und wägt. Aus der Differenz beider Wägungen berechnet man das Brom.

Wr.

I. 3. Pharmazeutische Chemie.

Verfahren zur Herstellung von Arsen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. (Nr. 202 561. Kl. 12i. Vom 19./7. 1907 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Arsen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Arsenverbindungen auf nassem Wege bei alkalischer Reaktion und bei Gegenwart von Schutzkolloiden reduziert. —

Das nach den bisherigen Verfahren auf nassem Wege in saurer Lösung durch Reduktion erhaltene Arsen ist im Gegensatz zu dem Produkt des vorliegenden Verfahrens in Wasser unlöslich. Als Reduktionsmittel können am besten Phenolderivate wie Pyrogallol, p-Aminophenol usw. benutzt werden.

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Schwefel in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten. (Nr. 201 371. Kl. 12p. Vom 6./11. 1907 ab. [Heyden].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Schwefel in kolloidaler, fester und haltbarer Form enthaltenden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Schwefel in indifferenten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton oder Methylalkohol, oder in solchen Lösungsmitteln löst, welche durch Zersetzung mit Säuren oder Wasser Schwefel liefern, und alsdann bei Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen, deren Spaltungs- und Abbauprodukten in bekannter Weise zur Abscheidung bringt.

Während nach Patent 164 664 der Schwefel aus seinen Verbindungen auf chemischem Wege ausgeschieden wurde, erfolgt nach vorliegendem Verfahren die Überführung in den kolloidalen Zustand auf physikalischem Wege, so daß man nicht nötig hat, erst Verbindungen des Schwefels herzustellen und sie wieder zu zersetzen. Die Abscheidung geschieht z. B. durch Verdünnen mit wässriger Eiweißlösung oder durch Entfernung des Lösungsmittels durch Dialyse oder Zersetzung bei Gegenwart von Eiweißkörpern.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten. (Nr. 202 353. Kl. 12o. Vom 13./7. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 180 622 vom 6./5. 1905¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des durch das Hauptpatent 180 622 geschützten Verfahrens zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Jodpräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man hier die freien hochmolekularen Monojodfettsäuren in die unlöslichen Salze des Eisens und des Mangans verwandelt. —

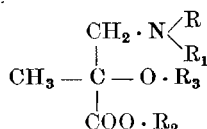
Die Darstellung geschieht, ebenso wie die der

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 187 449; diese Z. 20, 1245 (1907); 21, 361 (1908).

Erdalkali- und Magnesiumsalze, nach dem Hauptpatent. Die neuen Produkte sind wegen ihres gleichzeitigen Gehalts an Jod und Eisen oder Mangan von erheblichem therapeutischen Interesse und besonders deshalb wichtig, weil sie in Äther und Öl löslich sind. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung der Acidylderivate von Oxyaminosäureestern. (Nr. 202 167. Kl. 12g. Vom 16./8. 1906 ab. Les Etablissements Poulenc frères, chemische Fabrik, und Ernest Fourneau in Paris. Priorität vom 1./2. 1906 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

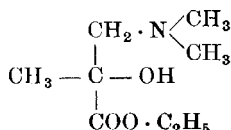
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der Acidylderivate von Oxyaminosäureestern der Zusammensetzung:



(R = Wasserstoff oder Alkyl; R₁ desgl.;
R₂ = Alkyl; R₃ = Acidyl),

dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 198 306 erhältlichen Oxyaminosäureester acidyliert. —

Die Acidylierung erfolgt nach denselben Methoden wie die der Aminoalkohole der Patente 169 746, 169 819 und 189 481. Die Acidylderivate haben im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die Aminoalkoholester der Patente 169 787, 181 175 und 194 051 und können wie diese vielfach, z. B. in der Heilkunde, verwendet werden. Die Eigenschaften richten sich nach der benutzten Säure. Z. B. besitzt der Benzoesäureester des Körpers



bei geringer Toxicität stark anästhesierende Eigenschaften. *Kn.*

Verfahren zur Gewinnung einer neuen, therapeutisch wirksamen, fettartigen Substanz. (Nr. 201 989. Kl. 30h. Vom 30./8. 1906 ab. [Kalle]. Zusatz zum Patente 193 883 vom 30./8. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 193 883 zur Gewinnung einer neuen, therapeutisch wirksamen, fettartigen Substanz, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Bakterienleiber der *Streptothrix leproides* hier die Leiber anderer säurefester Bakterien in an sich bekannter Weise mit einem Fettextraktionsmittel erschöpft und den nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand aus Alkohol und Aceton umlöst. —

Man erhält ein Produkt, das zwar nicht völlig rein ist, sondern anscheinend noch einen höheren Fettalkohol enthält, aber das doch schon therapeutisch benutzt werden kann. Von früher aus Bakterien gewonnenen Fettsubstanzen ist das Produkt durch seine Eigenschaften unterschieden. *Kn.*

Verfahren zur Gewinnung einer fettartigen Substanz aus Bakterienleibern. (Nr. 199 200. Kl. 30h. Vom 2./5. 1907 ab. [Kalle]. Zusatz zum Patente 193 883 vom 30./8. 1906¹⁾.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung einer fettartigen Substanz aus Bakterienleibern gemäß Patent 193 883 und 201 989, dahin abgeändert, daß man bei der Darstellung der wirksamen fettartigen Substanz die dort gedachten Fettextraktionsmittel durch Fettlösungsmittel, wie Benzaldehyd, Benzylalkohol, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, Benzoylchlorid oder ähnlich wirkende Verbindungen ersetzt. —

Die benutzten Lösungsmittel sind bisher nicht als Fettextraktionsmittel angesehen worden, und man konnte nicht wissen, ob sie das Fett aus den Bakterienleibern vollständig herauslösen würden. Ferner war nicht vorauszusehen, ob die sehr reaktionsfähigen Lösungsmittel nicht mit den andern Produkten der Bakterienleiber Verbindungen geben würden, von denen sich die Fette nicht durch Krystallisation aus Alkohol trennen lassen würden. Die Reinigung durch Krystallisation ist hier wie bei den Verfahren des Hauptpatentes und des Zusatzpatentes 201 989 ein wesentlicher Punkt. *Kn.*

Verfahren zur Herstellung eines für die Diabetesbehandlung geeigneten Pankreaspräparates. (Nr. 201 383. Kl. 30h. Vom 8./5. 1907 ab. [Schering].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung eines für die Diabetesbehandlung geeigneten Pankreaspräparates, dadurch gekennzeichnet, daß man Tieren entweder auf der Höhe der Verdauung oder nach erfolgter Unterbindung der Pankreasvenen die Bauchspeicheldrüse entfernt, diese der Selbstverdauung überläßt, darauf die eiweißartigen Körper ausfällt und das Filtrat eindampft.

2. Eine Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Tieren auf der Höhe der Verdauung die Pankreasvenen unterbindet, alsdann die Bauchspeicheldrüse entfernt, diese der Selbstverdauung überläßt, darauf die eiweißartigen Körper ausfällt und das Filtrat eindampft. —

Man hat bereits durch Injektion von von Eiweißkörpern befreitem Pankreasextrakt die Zuckerausscheidung bei künstlich erzeugter Nebennierendiabetes beim Hunde herabgesetzt. Das Präparat kann aber beim Menschen nicht benutzt werden, weil es zu septisch ist. Das vorliegende Verfahren liefert ein bei natürlicher Diabetes verwendbares ungiftiges Präparat. Die Schlachtung des Tieres auf der Höhe der Verdauung oder nach Unterbindung der Pankreasvenen hat den Zweck, die Bauchspeicheldrüse zu einer Zeit, wo sie möglichst an wirksamem Ferment angereichert ist, zu gewinnen. Am wirksamsten zur Anreicherung ist die Vereinigung beider Verfahren nach Anspruch 2. *Kn.*

Pozzi-Escot. Abänderung des Regnardschen Ureometers. (Ann. Chim. anal. appl. 12, 263.)

An Stelle der Kautschukstopfen des Regnardschen Apparates kommen eingeschlifene Glasstopfen zur Verwendung. Im übrigen ist die Form und die einfache Handhabung des Regnardschen Apparates unverändert geblieben. *Liesche.*

¹⁾ Diese Z. 21, 702 (1908).

¹⁾ Diese Z. 21, 702 (1908).

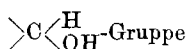
I. 6. Physiologische Chemie.

Hermann Leuchs. Zur Kenntnis der Strychnosalkaloide. I. Mitteilung: Oxydation des Brucins und Strychnins nach einer neuen Methode. (Berl. Berichte **41**, 1711—1720. 23./5. [12./5.] 1908. Chem. Institut der Universität Berlin.)
Verf. oxydierte Strychnin und Brucin unter Anwendung von Kaliumpermanganat in Acetonlösung und konnte derart wohl charakterisierbare Körper gewinnen.

Oxydation des Brucins: In einer Ausbeute von 20—23% wurden fast farblose Krystalle erhalten, die **Brucinonsäure** $C_{23}H_{24}O_8N_2$. Wasserhaltig schmilzt sie bei 175—180°, getrocknet nach Sinterung von 225° an bei gegen 260° (korr. 266°) unter Zersetzung. Die Säure wird durch 1 Äquivalent NaOH ($1/10$ -n.) neutralisiert; sie ist optisch aktiv. Durch kurzes Kochen mit 3%iger alkoholischer Salzsäure erhält man in Krystallen den Brucinonsäuremonoäthylester. Aus der Mutterlauge des Esters konnte das Chlorhydrat des Esters gewonnen werden. Bei Anwendung von nur 5 Äquivalenten O in Form von Permanganat zur Oxydation entstand neben erwähnter Säure noch eine wahrscheinlich um 2 H reichere Säure, die **Dihydrobrucinonsäure**, $C_{23}H_{26}O_8N_2$, die, bei oben angegebener Verarbeitung, sich beim Extrahieren der angesäuerten Lösung mit Chloroform abschied. In konz. Lösung, in $1/10$ -n. NaOH, zeigte diese Säure Linksdrehung, während sie in verd. Lösung nach rechts drehte. F. gegen 315° (korr.) unter Zersetzung.

Oxydation des Strychnins: Die Oxydation ergab die **krystallisierte Strychninonsäure** $C_{21}H_{20}O_6N_2$; Ausbeute 15—18% und unter Berücksichtigung des unverändert gebliebenen Strychnins 22—26%. Die Säure löst sich in 1 Äquivalent $1/10$ -n. NaOH; in dieser Lösung ist die optische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -43.3^\circ$ (ca.); F. wasserfrei bei 265—267° (korr.) unter Zersetzung. Als in Wasser fast unlöslich erhielt man noch die **Dihydrostrychninonsäure** (jedenfalls) $C_{21}H_{22}O_6N_2$; F. und Zersetzungspunkt gegen 315° (korr.); Drehung, in $1/10$ -n. NaOH gelöst: $[\alpha]_D^{20} = +4.3^\circ$.

Die Brucinonsäure und Strychninonsäure zeigen gegenüber den zugehörigen Alkaloiden also einen Mehrgehalt von 4 O und ein Minus von 2 H. Vermutlich unter Sprengung von $-\text{CH}=\text{CH}-$ sind die 2 Carboxylgruppen gebildet worden, von denen die eine durch den basischen N neutralisiert ist, die andere dagegen den sauren Charakter bedingt; die Säuren geben somit auch neutrale Monoester und basische Diester. Durch den wexoxydierten H ist jedenfalls eine



in eine Ketogruppe (daher Ketosäuren) umgewandelt worden. Bekanntlich sind im Brucin und Strychnin je 1 O in einer Säureamidgruppe $>\text{N}-\text{CO}$ und in Brucin ferner 2 O in Methoxylform vorhanden; der übrige Sauerstoff wäre also in Form einer sekundären Alkoholgruppe anzunehmen. Der Ketoncharakter der Brucinonsäure konnte in der Tat durch die Reaktion mit Natriumamalgam, Hydroxyl-

amin und Semicarbazid bewiesen werden. — Sowohl Brucinonsäure als Strychninonsäure sind ungiftig und zeigen bitteren Geschmack.

Das häufig beobachtete analoge Verhalten von Brucin und Strychnin macht sich also auch bei der Oxydation bemerkbar.

K. Kautzsch.

Zd. H. Skraup und E. v. Hardt-Stremayr. Über den sogen. Amidstickstoff der Proteine. (Wiener Monatshefte **29**, 255—262. März [6./2.] 1908.

II. Chem. Universitätslaboratorium in Wien.)

Verff. verfolgen die Frage, welche Mengen Amidstickstoff — d. i. der bei der Spaltung der Eiweißkörper als Ammoniak austretende Stickstoff — bei kürzerer, und welche bei energischerer Hydrolyse von Proteinen auftreten. Je 2 g oder 3 g des Eiweißpräparats wurden mit 40 ccm entweder 40%iger oder einfach oder zweifach verd. Salzsäure einige Minuten oder bis über 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde unter Kühlung reines MgO eingetragen und das Ammoniak in $1/10$ -n. HCl überdestilliert. Beim Erhitzen bis etwa 1 Std. war mit 40%iger und 20%iger Salzsäure kein wesentlicher Unterschied zu beobachten; 10%ige Salzsäure spaltete aber bedeutend weniger Ammoniak ab. Bei längerem Erhitzen wirkte anscheinend auch 40%ige stärker als 20%ige Salzsäure, und ebenso schien ein großer Überschuß von Salzsäure energischer zu wirken. Im allgemeinen fanden Verff. etwas geringere Maximalmengen an NH_3 , als andere Autoren angegeben haben. Die Hauptmenge (ca. $2/3$) des abspaltbaren N war in jedem Falle schon bereits nach $1/4$ Std. erhalten worden. Es läßt sich wohl daraus der Schluß ziehen, daß die Hauptmenge des Amidstickstoffs bei jenen ersten Spaltungen des Proteinmoleküls frei wird, bei welchen das Protein zunächst in Albumosen übergeht. So wäre die Bildung der Albumosen auf einen hydrolytischen Prozeß und auf eine Ammoniakabspaltung zurückzuführen. Eine fernere Abspaltung von N könnte dann vor allem auf weiterem Abbau der primären Albumosen beruhen; die Ergebnisse mit Lysalbinsäure und Protalbinsäure sprechen hierfür.

Untersucht wurden:

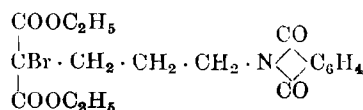
im Maximum erhalten
für Amidstickstoff,
berechnet als
 NH_3 in % der
Trockensubstanz

Casein	1,8
Edestin	1,59
Serumglobulin	1,06
Gelatine	0(!)
Krystallisiertes Eialbumin	1,09
Protalbinsaures Na	0,70
Lysalbinsaures Na	1,04

K. Kautzsch.

S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen. Studien über Aminosäuresynthesen. VII. Prolin (α -Pyrrolidincarbonsäure). (Z. physiol. Chem. **56**, 236 bis 249. 8./7. [29./5.] 1908. Carlsberg-Laboratorium.)

I. Darstellung von Prolin. — γ -Brompropylphthalimidmalonester



wird in alkoholischer Lösung mit Natriumhydrat mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach

Abkühlen wird die Reaktionsmasse in Wasser gelöst, der Alkohol verdampft und die Lösung mit konz. Salzsäure bis zum Brei eingedampft. Dann wird die breiige Masse vom Kochsalz (vgl. Compt. rend. du Lab. de Carlsberg VI. 151 [1905]), die resultierende Lösung von der Phthalsäure mittels Äther befreit und hierauf der zum Sirup eingedickten Masse durch Behandeln mit Alkohol das Prolin entzogen, welches aus wässriger Lösung nach Erwärmen mit Kupfercarbonat in reinem Zustande als das charakteristische Kupfersalz abgeschieden wird. —

2. Wird bei der Spaltung von Arginin durch Barytlauge Prolin gebildet? — Nach E. Schulze und Winterstein (Z. physiol. Chem. 34, 143 [1901]) wird Arginin durch Basen neben nicht identifizierten Spaltprodukten zu etwa 40% in Ornithin und Harnstoff (bzw. Kohlensäure und Ammoniak) gespalten. Verf. verfolgten nun die Spaltung des Arginins mittels Barytlauge in der Absicht, die Reaktionsprodukte auf Prolin zu untersuchen. Die vom Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung wurde durch Füllen mit reichlicher Menge Quecksilberchlorid und mit Barytlauge vom Ornithin und eventuell vorhandenen Arginin, Guanidin und Harnstoff getrennt. Das Filtrat ergab dann, daß Prolin in faßbarer Menge nicht gebildet worden war. Die weitere Bestimmung des Ornithins als Ornithursäure zeigte ferner, daß die Spaltung im großen und ganzen in der von Schulze und Winterstein angegebenen Weise verlaufen war. K. Kautzsch.

R. Ehrenfeld. Über Molybdänverbindungen des Lecithins. (Z. physiol. Chem. 56, 89—94. 11./6. [26./4.] 1908. K. K. technische Hochschule in Brunn.)

Da Lecithin, durch Alkoholextraktion hergestellt, mit der Zeit an der Luft eine intensive Zersetzung erleidet, versuchte Verf. durch einen quantitativen Fällungsprozeß mit Hilfe eines Metallsalzes das unzersetzte Lecithinmolekül aus seinen alkoholischen Lösungen niederzuschlagen, um es dadurch neben seinen Zersetzungsprodukten analytisch bestimmen zu können. 3 g Lecithin wurden in alkoholischer Lösung mit einigen ccm $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser am Rückflußkühler gekocht, der Baryt dann mittels CO_2 und H_2SO_4 entfernt, die Hauptmenge des Alkohols verdunstet und hierauf Wasser bis zur klaren Lösung zugefügt. Diese Auflösung (enthaltend Glycerinphosphorsäure, Fettsäuren, Cholin) wurde mit $\frac{1}{10}$ -iger wässrig-alkoholischen Lösungen von Metallsalzen auf Niederschläge geprüft, jedoch solche nur mit Cadmiumchlorid und neutralem Bleiacetat erhalten. Mit frisch hergestellter alkoholischer Lösung von Lecithin wurden dagegen mehrfach Niederschläge erhalten. Im folgenden werden zunächst die Lecithinverbindungen mit Ammoniummolybdat beschrieben. Durch Füllen alkoholischer Lecithinlösungen — je 3 g Lecithin in 20 ccm absol. Alkohol — mittels salpetersaurer alkoholischer Ammoniummolybdatlösung in der Kälte entstanden, je nach den stöchiometrischen Verhältnissen der aufeinander wirkenden Stoffe, die beiden Verbindungen:

I. $10 \text{ MoO}_3 \cdot 3 \text{ Mol. Lecithin}$
und $2 \text{ MoO}_3 \cdot 1 \text{ Mol. Lecithin}$

Durch Füllen mittels wässriger Ammoniummolybdatlösung in der Kälte, wobei das Lecithin stets im Überschuß vorhanden sein muß, erhielt man:

II. $5[(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24}] \cdot 1 \text{ Mol. Lecithin}$.

Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich. Die unter I. angeführten Körper sind wegen ihrer Löslichkeit in wässrigem Alkohol ebenfalls zur quantitativen Abscheidung des Lecithins ungeeignet.

K. Kautzsch.

Olof Hammarsten. Zur Frage nach der Identität der Pepsin- und Chymosinwirkung. (Z. physiol. Chem. 56, 18—80. 11./6. [21./4.] 1908.)

Über das im Titel genannte Thema bestehen heute im wesentlichen zwei verschiedene, sich gegenüberstehende Ansichten. Nach der einen (Pawlow, Sawjalow u. a.) rühren beide Wirkungen von einem und demselben Enzyme her, also die labende und die proteolytische Wirkung wird als eine und dieselbe, nur infolge der ungleichen Beschaffenheit des Substrats oder der ungleichen äußeren Bedingungen in verschiedener Weise sich äußernde Enzymwirkung betrachtet. Nach Meinung anderer liegen zwei Enzymwirkungen verschiedener Art vor; danach stellen Pepsin und Chymosin zwei verschiedene Enzyme dar, oder das sogen. Pepsin wird aus einem Riesenzellmolekül mit Seitenketten bestehend betrachtet, deren eine bei saurer Reaktion Hydrolyse von Eiweiß, die andere dagegen bei neutraler Reaktion Gerinnung von Milch verursacht. Verf. verfolgt nun im wesentlichen die Frage, ob die eine Enzymwirkung von der andern getrennt werden kann.

Der Beweis für die Gegenwart von Chymosin ist nach H. gegeben, wenn eine neutrale Enzymlösung frische, amphoter reagierende Kuhmilch, bevor noch Säuerung der letzteren eintritt, zur Gerinnung bringt. Pepsin wirkt nur bei Anwesenheit von H-Ionen, Chymosin dagegen bei Abwesenheit derselben und dagegen auch bei Gegenwart von OH-Ionen. Als typisches Chymosin betrachtet Verf. bis auf weiteres nur das aus Kalbsmagen. Das Verhalten des Kalbsmagensaftes erwies sich als ein ganz anderes als das des Hundmagensaftes (nach Pawlow; vgl. weiter unten!).

Die Lösung der Frage, ob eine Parallelität zwischen labender und proteolytischer Wirkung besteht, ist folgerichtig von Wichtigkeit für die Annahme einer und derselben Enzymwirkung. Die vergleichenden Untersuchungen der Pepsin- und Chymosinwirkung bei einigen Tieren ergaben nun folgendes: Die Kalbsmageninfusionen zeigten zunächst nicht immer eine Parallelität der zwei Enzymwirkungen. Übrigens erwies sich hier die Neutralisation mit Natronlauge als ziemlich unschädlich. In den eine ganz andere Relation der beiden Wirkungen aufweisenden Pferdemeninfusionen trat die Chymosinwirkung gegenüber derjenigen des Pepsins zurück. Die Frage nach Dualität oder Identität der beiden Enzymwirkungen läßt sich nun nur bei Elimination der Säurewirkung entscheiden. Neutralisation mit NaOH, Na_2CO_3 oder CaCO_3 mußte vermieden werden. Verf. konnte durch Verdünnen mit Wasser die Säure unschädlich machen, so daß sie für die Gerinnung ohne Belang wurde. — Die Kalbs- und Pferdemeninfusionen zeigten durchaus keine Parallelität zwischen Chymosin-

und Pepsinwirkung. Das Pferdepepsin koaguliert bei sehr niedrigem Säuregehalt und in Verdünnungen, in welchen es noch Eiweiß verdaut, Kuhmilch nicht. Die Beobachtungen sprechen jedenfalls zugunsten der Vermutung, nach der verschiedene Chymosine möglich sind (nach Bang: Parachymosin). Für Hechtmagen- und Hühnermageninfusionen gilt ebenso wie für Hundemagen- und Pferdemageninfusionen, daß, im Gegensatz zu den Kalbsmageninfusionen, bei Verdünnung mit Wasser die labende Wirkung früher als die verdauende aufhört. Aus den Infusionen jener Tierarten sind also durch Verdünnen mit Wasser Enzymlösungen zu erhalten, welche nicht labend wirken, während sie, passend angesäuert, Eiweiß verdauen. Nicht unbemerkt sei hier noch, daß das Hechtpepsin bei Brutofentemperatur sich ganz anders verhält als die Pepsine der warmblütigen Tiere.

Von besonderer Wichtigkeit sind ferner die Versuche zur Trennung der beiden Enzymwirkungen, so daß man ev. Lösungen erhält, welche nur die eine der beiden Wirkungen zeigen. Verf. fand nun eine Methode, nach der tatsächlich pepsinfreie Chymosinlösungen dargestellt werden können. Mittels der fraktionierten Fällung mit Bleiacetat oder Magnesiumcarbonat sind Enzymlösungen zu erhalten, welche noch kräftig labend wirken, aber peptisch fast oder praktisch ganz unwirksam sind. Wird dagegen die saure Enzymlösung auf 40° erhitzt, so wird das Kalbschymosin rascher zerstört als das Pepsin, und nach einiger Zeit erhält man — also ohne Neutralisation mit Alkali, sondern nur nach Erwärmen und Verdünnen mit Wasser — eine Lösung, die nicht mehr labend wirkt, d. h. bei schwach saurer Reaktion auf Milch unwirksam ist, während sie dagegen Eiweiß verdaut.

Auf die angestellten Versuche und die gegebenen Besprechungen anderer, nicht mit den Resultaten Hammarstens übereinstimmenden Arbeiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Zusammenfassend sei noch angeführt, daß Verf. seine Resultate nicht im Einklang mit der Ansicht von der Identität des Pepsins und Chymosins zu bringen vermag, sondern, im Gegenteil, mit der Annahme zwei verschiedener Enzyme oder Enzymwirkungen — und zwar nach den beiden für diesen Fall aufgestellten und eingangs erwähnten Hypothesen — vereinbaren kann. K. Kautzsch.

A. Ascoli und B. Neppi. Über die Spezifität der Glutinasen. (Z. physiol. Chem. 56, 135—149. 2./7. [11./5.] 1905. Serotherapeutisches Institut zu Mailand.)

Die Spezifität bestimmter Fermente ist bisher zweifellos häufig auf Grund fehlerhafter Untersuchungen bestimmt worden, und es bleibt noch fraglich, inwiefern ein natürlich vorkommendes Ferment als polyvalent oder als streng spezifisch zu betrachten ist. Verff. beschäftigen sich zur Lösung dieser Frage mit der auch für die Praxis in Hinsicht auf die Physiopathologie der Verdauung nicht unwichtigen Untersuchung über die einheitliche und spezifische Natur des Pankreastrypsins. Allgemein wird die sogenannte Glutinasen, das besondere Ferment des Pankreassaftes für die Gelatine, als verschieden vom Trypsin angesehen. Wird Pankreasssekret oder auch Trypsinlösung mit

n. Salzsäure behandelt und dann mit n. Natronlauge bis zur neutralen Wirkung auf Methylorange (nicht gegen Lackmus) versetzt, so zeigt die filtrierte Flüssigkeit keine proteolytische Wirkung auf Pferdeserum, Eierklar und Fibrin, vermag aber Gelatine noch leicht zu verdauen. (Vgl. auch Pollak, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 95.) In Wirklichkeit ist jedoch die Trypsinwirkung nicht zerstört, sondern nur gehemmt. Durch genaue Titrierung der zugesetzten Säure und Natronlauge kann einerseits die Umwandlung von Trypsin in Glutinasen bewerkstelligt und andererseits umgekehrt durch wechselnden Zusatz von Säure und Lauge wieder die proteolytische Wirkung hervorgerufen werden. Ebenso kann die Wirkung auf Gelatine durch Zusatz geringer Säuremengen gehemmt und durch nachherige Neutralisation gegen Methylorange wiederhergestellt werden. Auf Grund ihrer Untersuchungen kommen Verff. zu folgendem Ergebnis: In den Pankreasssekreten ist wohl ein einziges für die Proteolyse der verschiedenen Eiweißkörper spezifisches Enzym vorhanden, nämlich das Trypsin; die Salzsäure wirkt als Paralytiker der proteolytischen Wirkung, und diese Hemmung tritt gegenüber den verschiedenen Eiweißkörpern in verschiedenem Maße auf, so daß bei einem bestimmten Säuregrad die Hemmung für Pferdeserum, Eierklar und Fibrin schon vollständig ist, während eine gewisse Wirkung auf Gelatine und Milch noch erhalten ist. Es ist also ersichtlich, daß gewisse Faktoren (wie Substrat, Medium) Vortäuschung einer echten Spezifität eines Fermentes (Katalysators) veranlassen können. K. Kautzsch.

A. Bach und J. Tscherniak. Zur Reinigung der Peroxydase. (Berl. Berichte 41, 2345—2349. 11./6. [20./6.] 1908. Genf.)

Die nach Bach-Chodat dargestellten, physiologisch reinen Peroxydasepräparate enthalten noch reichliche Mengen Beimischungen (zucker- und gummiartige Stoffe) und aktivieren nur verhältnismäßig wenig Hydroperoxyd (bis ca. 2 Gewichtsteile). Verff. gelangten nun unter Verwendung von basischem Bleiacetate auf folgendem Wege zu einer reineren Peroxydase: Der abgepresste Saft von weißen Rüben wurde zur Koagulation mit 96%igem Alkohol versetzt, der alkoholische Saft mit starkem Alkohol gefällt, die erhaltene Rohperoxydase mit Wasser verrieben und das Filtrat zur Beseitigung der Beimischungen mit basischem Bleiacetate gefällt. Das Blei wurde dann mittels Soda entfernt und das alkalisch reagierende Filtrat unter Anwendung von echtem Pergament der Dialyse gegen destilliertes Wasser unterworfen. Das Dialysat wurde endlich mit 99%igem Alkohol gefällt. Die so in geringer Menge erhaltene Peroxydase, ein leichtes, grauweißes Pulver, enthielt 7,87% H₂O, 81,66% organische Stoffe, 3,44% N (aschefrei) und 1,74% Asche. Das Aktivierungsvermögen — bestimmt durch Bildung von Purpurogallin mittels Hydroperoxyd — betrug 22,7. Das Präparat gibt Biuret- und Xanthoprotein-, aber nicht die Millonsche Reaktion; beim Erhitzen entsteht Pyrrol. Gegen Siedehitze ist die reinere Peroxydase weniger empfindlich und zwar um so geringer, je höher die Konzentration der Lösung ist. — Auf Grund der Beobachtungen stellt die

Peroxydase ein einheitliches Enzym dar, das Hydroperoxyd bei der Oxydation von Körpern, welche labilen Wasserstoff enthalten, aktiviert.

K. Kautzsch.

J. A. Le Clerc und J. F. Breazeale. Ausscheidung von Pflanzennahrung aus wachsenden Pflanzen durch Regen oder Tau. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 216.)

Weizen, Gerste und andere Pflanzen wurden in Töpfen im Warmhause gezüchtet und vor der Beeinflussung durch Witterungsverhältnisse geschützt. Dabei wurde nachgewiesen, daß die allmähliche Abnahme des Gesamtsalzgehaltes dieser Pflanzen von dem Milchzustande bis zur Reife nicht auf einem physiologischen Prozeß beruht, wie früher von vielen Forschern angenommen worden ist, sondern auf einem rein mechanischen. Die Salze steigen nicht durch die Stengel aus den Pflanzen in den Erdboden hinab, sondern werden durch Regen oder Tau aufgelöst und ausgelaugt. Derselbe Vorgang findet auch bei Kartoffeln, Reis- und Haferpflanzen, wie auch in den Blättern von Bäumen statt, was Verff. durch analytische Angaben belegen. D.

Oskar David. Über den Farbstoff und Eisengehalt des Blutes. Experimentelle und klinische Untersuchungen. (Pharmaz. Post 1908. [Sonderabdruck.] Labor. der mediz. Universitätsklinik Bonn.)

Während bei gesunden Individuen der Eisengehalt des Blutes zu dem Hämoglobin bzw. Farbstoffgehalte in konstantem Verhältnis steht, ist dies dagegen für pathologische Fälle nicht anzunehmen. Der Eisengehalt der Nahrung scheint ebenfalls von Einfluß auf dieses Verhältnis zu sein. Verf. beschreibt nun den Gang der von ihm ausgeführten Blutuntersuchungen. Zur Eisenbestimmung bediente er sich vorteilhaft der A. Jolleschen Methode, die im Prinzip darin besteht, daß Bluteisen in eine Rhodanverbindung (mittels Rhodanammoniumlösung) übergeführt und dann deren Färbungsintensität — unter Benutzung des sogenannten klinischen Ferrometers — mit einem geeichten Glaskeil aus Goldrubinglas bestimmt wird. Auf Grund seiner Versuche kann Verf. diese Methode bei korrekter Ausführung des Verfahrens für wissenschaftliche klinische Arbeiten als brauchbar erklären. — Die Untersuchung des Serums auf Eisen wurde nach J o l l e vorgenommen. Der Hämoglobingehalt bzw. die Färbekraft des Blutes wurde nach dem F l e i s c h l - M i e s c h e r s c h e n Verfahren bestimmt. Die Zählung der Blutkörperchen geschah nach T h o m a - Z e i ß oder sehr bequem mittels der B ü r k e r s c h e n Kammer, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach H a m m e r s c h l a g und die Färbung der mikroskopischen Blutpräparate meist nach M a y - G r ü n w a l d.

K. Kautzsch.

William Küster. Beiträge zur Kenntnis des Hämamins.

(Z. physiol. Chem. 55, 505—556. 21./5. [21./4.] 1908. Chem. Labor. der tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.)

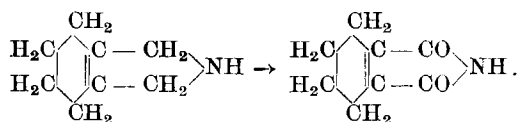
Über die Reduktion des Methyläthyl- und Methylpropylmaleinsäureanhydrids. (S. 505—514.)

In weiterer Verfolgung des Verlaufs der Reduktion bisubstituierter Maleinsäureanhydride (Liebig's Ann. 345, 4—10, 56—59 u. 346, 21—23) werden das Methyläthylmaleinsäureanhydrid und das Methylpropylmaleinsäureanhydrid untersucht. Reduziert wurde in schwefelsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Zinkstaub; die Reduktion von 5 g der Anhydride war erst nach Tagen beendet (jedenfalls infolge der Schwerlöslichkeit des Anhydrids). Die Trennung der erhaltenen stereoisomeren bisubstituierten Bernsteinsäuren geschah mit Hilfe der Kalksalze nach A u w e r s. Wie erwartet, wurden die fumaroiden Formen in überwiegender Menge gewonnen. Bei den Hämaminsäuren — die Hämaminsäure $C_8H_8O_5$ liefert durch Abspaltung von Kohlendioxyd das Methyläthylmaleinsäureanhydrid — sind bisher folgende Resultate erhalten worden: In alkalischer Lösung tritt praktisch keine Reduktion ein; das Anhydrid $C_8H_8O_5$ liefert in saurer Lösung bei niedriger Temperatur die maleinoide Form in größerer Menge als die Fumaroiden, das Imid $C_8H_8O_4N$ unter gleichen Bedingungen dagegen vorwiegend die letztere Form. Theoretische Erläuterungen über die Bildungsweise der stereoisomeren Formen und Formbilder vgl. im Original!

K. Kautzsch.

Fortsetzung. Über das Xeronsäureimid und einige Imide hydrierter Phthalsäuren. (S. 514—526.)

Verf. ließ die Imide der Diäthylmaleinsäure und von tetrahydrierten Phthalsäuren darstellen, um sie mit dem bei der Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Säureimid des Hämopyrrols zu vergleichen und derart Einblick in die Natur des letzteren zu gewinnen. Ein Δ_1 -Tetrahydroisoidolin z. B. mußte durch Oxydation Δ_1 -Tetrahydrophthalsäureimid geben:



Die dargestellten Imide erwiesen sich jedoch nicht identisch mit dem Imid aus Hämopyrrol. Hingegen wurde die Identität des letzteren mit dem Methyläthylmaleinimid nachgewiesen (Berl. Berichte 40, 2017 u. folgende Mitteilung). — Die zum Vergleich herangezogenen Substanzen sind aus folgender Tabelle zu ersehen. In bezug auf die Darstellungsmethoden muß auf das Original verwiesen werden. Nur sei noch erwähnt, daß das Xeronsäureimid durch 3stündiges Erhitzen des Diäthylmaleinsäureanhydrids (Xeronsäure) mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160° erhalten wurde; farbloses bei 138—140° siedendes Öl.

Säure	F.		Kp.	
	Anhydrid	Imid	Anhydrid	Imid
Phthalsäure	128°	233°	—	—
Δ_1 -Tetrahydrophthalsäure	73/74°	169/170°	—	—
Δ_2 - „	78/79°	172/173°	—	—
Δ_4 -cis „	59/60°	?	—	—
Δ_1 -trans „	140°	232/233°	—	—

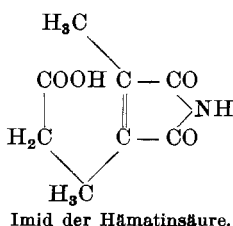
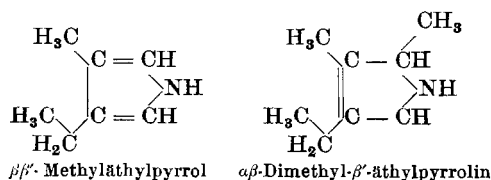
Säure	
Dimethylmaleinsäure	
Methyläthylmaleinsäure	
Methylpropylmaleinsäure	
Diäthylmaleinsäure-Xeronsäure	
Diphenylmaleinsäure	

F.		Kp.	
Anhydrid	Imid	Anhydrid	Imid
97°	119°	—	—
flüssig	68°	230°	187/191°
„	56°	242°	—
„	flüssig	238/240°	138/140°
155°	217°	—	—

K Kautzsch.

Fortsetzung. Über das Hämapyrrol. (S. 526—556).

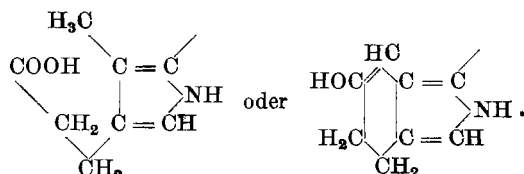
Verf. begründet zunächst seine Ansicht von der Existenz zwei verschiedener Hämapyrrole, eines sauren (S) und eines basischen (A) Hämapyrrols. Es ist anzunehmen, daß sie sofort bei der Reduktion des Hämins entstehen. Bei der Oxydation geben aber beide dasselbe Reaktionsprodukt, das Methyläthylmaleinimid. Damit ist nun sicher bewiesen, daß in beiden Hämapyrrolen entweder ein $\beta\beta'$ -Methyläthylpyrrol resp. -pyrrolin oder ein $\alpha\beta$ -Dimethyl- β -äthylpyrrol resp. -pyrrolin, deren α -ständige Methylgruppe bei der Oxydation eliminiert wird, zu suchen ist. — Ferner wird der Frage nachgegangen, ob es dieselben Komplexe des Hämins sind, die bei der Oxydation die Hämatinsäure und bei der Reduktion die Hämapyrrole geben. Dies wäre möglich, wenn bei der Reduktion ein Kohlenstoffatom der β -ständigen Gruppe abgesprengt wird, wie es folgende Formeln ersichtlich machen:



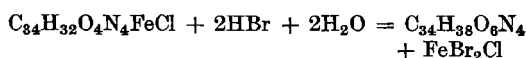
Nun tritt weder bei energischer Reduktion, noch beim Abblasen des freigemachten Hämapyrrols CO_2 -Abspaltung ein. Daraus ist zu folgern, daß nicht derselbe Komplex einerseits Hämatinsäure, andererseits Hämapyrrol liefern kann, oder daß sich die Methyl- und die Äthyl- resp. Vinylgruppe unter Abspregung eines sie verbindenden Kohlenstoffatoms bilden, das vielleicht als Ameisensäure resp. Methylalkohol eliminiert wird; so kann dieser Komplex also als eine dihydrierte Isoindolgruppe formuliert werden. Die erhaltenen Mengen an Hämatinsäure und an Hämapyrrolen korrespondieren jedoch, entgegen den Erwartungen, nicht.

Endlich wird der bereits befriedigender zu erklärende Übergang gewisser Komplexe des Hämins bei der Oxydation zu Hämatinsäure besprochen. Es ist anzunehmen, daß im Hämatin zweimal oder einmal eine Gruppe enthalten ist, die Hämatinsäure, aber nicht Hämapyrrol, und außerdem ein- oder zweimal eine solche, die sowohl Hämatinsäure als auch Hämapyrrol liefern kann. Der leicht in Hämatinsäure übergehende Komplex könnte —

mit bereits enthaltender Carboxylgruppe oder solche durch Hydrolyse liefernde — wie folgt zu formulieren sein:



Der schwieriger oxydable Komplex dürfte auch derjenige sein, welcher (bei Reduktion) Hämapyrrol liefert. Zwischen Hämatin und dem erst bei energischer Reduktion entstehenden Hämapyrrol steht — neben verschiedenen Nebenprodukten, die bei der Oxydation wieder Hämatinsäure geben — bisher von charakterisierbaren Produkten nur das Mesoporphyrin, dieses enthält aber noch alle 34 C-Atome des Hämatins und alle 4 O-Atome des Hämins, d. h. sofern, wie anzunehmen ist, beim Übergang des Hämins zu Hämatoporphyrin die in der Farbstoffmolekel nach folgender Formel:



erscheinenden zwei neuen O-Atome es sind, welche durch die zur Erzeugung des Mesoporphyrins $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_4$ erforderliche Jodwasserstoffsäure wieder reduziert werden. (Experimenteller Teil vgl. im Original!)

K. Kautzsch.

W. A. Schmidt. Über Mumien-Fettsäuren. (Chem. Ztg. 32, 769. 12./8. 1908.)

Die Arbeiten des Verf. über Mumien haben ergeben, daß alle Mumien Fettsäuren enthalten. In den jüngeren (aus der Zeit 500 n. Chr.) finden sich nur höhere Säuren: feste und Ölsäure. Die älteren (aus der Zeit 1000 v. Chr.) enthalten neben den festen Säuren nur wenig Ölsäure, aber beträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure). Der Verf. ist der Meinung, daß die Fettsäuren nicht allein dem Körperfett entstammen, sondern auch Umwandlungsprodukte des Eiweißes darstellen. Aus den höheren Fettsäuren haben sich dann in den älteren Mumien die flüchtigen Säuren gebildet.

Kaselitz.

Israel S. Kleiner. Die Wichtigkeit der Verdauung bei der Verwertung von Rohrzucker. (Trans. Am. Chem. Soc., New Haven, 30./6.—2./7. 1908; nach Science 28, 218.)

Das durchschnittliche Ausbringen von Saccharose nach intraperitonealer oder subcutaner Einführung in Hunde unter verschiedenen Versuchsverhältnissen stellte sich auf 65—75%, mit 37 und 99% als äußersten Grenzen. Einige Anzeichen sprechen dafür, daß der nicht wiedergewonnene Teil nicht vollständig in den Darmkanal ausgeschieden, sondern im Körper umgewandelt worden ist. D.

M. Mestrezat. Ursprung der zuckerbildenden Kraft im Speichel des Menschen. (Bll. Soc. Chim. [4] 3—4, 711—713. 5./6. 1908.)

Verf. unternahm Versuche zur Entscheidung der Frage, ob das Ptyalin ein Sekretionsprodukt der Drüsen sei oder seine Entstehung der Gegenwart von Mikroorganismen in der Mundhöhle verdanke. Er fing die Sekrete der Parotiden- und Submaxillardrüsen unter Beobachtung vollkommener Asepsis auf und wies nach, daß diese dann ganz steril sind und doch Stärke in Zucker überführen. Der Parotidenspeichel zeigte größere zuckerbildende Kraft als der Submaxillarspeichel. Die Mischung beider ergab einen Mittelwert, welcher in der Nähe des Wertes von auf natürlichem Wege gemischten Speichel liegt. Durch Alkohol konnte aus beiden Sekreten eine weiße Substanz vom Charakter des Ptyalins isoliert werden. *Bucky.*

E. Salkowski. Über den Nachweis des Arsens im Harn. (Z. physiol. Chem. 56, 95—114. 11./6. [26./4.] 1908. Chem. Abteilg. des patholog. Instituts der Universität Berlin.)

Von den vielen Verfahren, die zum Nachweis des Arsens im Magen-, Darminhalt, Urin usw. empfohlen worden sind, hat dasjenige besondere Vorzüge, dem die Behandlung mit Salzsäure und KClO_3 oder Überchlorsäure zugrunde liegt. Da es aber für klinische Untersuchungen recht umständlich ist, so wurden verschiedene abgekürzte Modifikationen vorgeschlagen; jedoch auch diese ließen noch Verbesserungen erwünscht erscheinen. Verf. hat sich nun bemüht, eine kürzere und einfachere Methode, ein bequemes Oxydationsverfahren anzufinden. Nach seinen Versuchen sind unter Anwendung verschiedener Kautelen mittels Salpetersäure (D. 1,48), in Form eines modifizierten A. Neumannschen Verfahrens, und dann ebenfalls unter Berücksichtigung zweckmäßiger Behandlung durch Schmelzen mit einer Salpeterminschung (2 T. KNO_3 + 1 T. Na_2CO_3) dem üblichen Oxydationsverfahren mit HCl + KClO_3 überlegene Methoden zu erblicken. (Bekanntlich haben C r o n e r und S e e l i g m a n n kürzlich auch ein Verfahren zum Nachweis des Arsens im Harn mittels Erhitzen von Salpetersäure und Schwefelsäure zur Zerstörung der organischen Substanz angegeben [Deutsche med. Wochenschrift 1907, Nr. 25].) Bei Verarbeitung größerer Quantitäten (etwa 400 ccm) Harn ist dem modifizierten Neumannschen Verfahren der Vorzug zu geben. Die vom Verf. ausführlich gegebenen Erörterungen und Ratschläge zum Ausführen der Verfahren des Arsennachweises müssen im Original eingesehen werden. Bemerkt sei hier nur noch, daß zur Konstatierung des Arsens ausschließlich der Marshsche Apparat diene. (Das entsprechende Verfahren der Arsenabscheidung durch Glühen rührt übrigens von B e r z e l i u s h e r.) Sehr zweckmäßig in betreff der Regulierung und Vermeidung von Luftzuführung wurde an Stelle des einfachen Einfülltrichters ein Hahntrichter benutzt. Verf. weist auch darauf hin, daß Gegenwart von HNO_3 oder Nitraten bei dem Marshschen Verfahren störend wirken. Ferner wurde beobachtet, daß bereits geringe Quantitäten Schwefelwasserstoff den direkten Nachweis von zu Kaninchenharn zugesetzter arseniger Säure vereiteln.

K. Kautzsch.

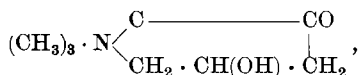
L. de Jager. Über die Reaktion des Harns. (Z. physiol. Chem. 55, 481—504. 21./5. [16./4.] 1908. Stiens, Niederlande.)

Verf. beschäftigt sich weiter in Verfolgung seiner früheren Arbeit, in der er zeigte, daß die Freund-Liebleinsche Methode zur Säurebestimmung im Harn untauglich ist (Z. physiol. Chem. 24, Heft 4), mit der Aciditätsbestimmung des Harns. Er erörtert das Vorkommen von im Harn auftretenden Substanzen, die an der sauren Reaktion desselben beteiligt sein können (Diphosphate usw.) und bespricht die Aciditätsbestimmung. Nach einer von ihm angegebenen Methode, welche auf kombiniertem Titrationsverfahren beruht (vgl. im Original!), werden Werte, die sich der wirklichen Acidität des Harns nähern, gefunden. Die einfache Titration mit Phenolphthalein ergibt zu hohe Zahlen. — Nach dem angegebenen Verfahren wird, unter gewisser Einschränkung, die Menge Alkali bestimmt, um welche die Blutalkalescenz im Tag zugenommen hat, also die Menge Säure, welche dem Blute durch die Resorption und die Umsetzungen im Körper zugeführt worden ist. Zu beachten ist, daß die Acidität etwas zu hohe Werte angibt. Denn mit dem Harn wird durch das Ammoniak Säure aus dem Körper fortgeschafft ohne die dazu gehörige Base, durch die Schwefelsäure andererseits Alkali; NH_3 und H_2SO_4 sind im Körper gebildet, und für gewöhnlich wird $\pm 80\%$ des H_2SO_4 -Gehalts durch Ammoniak gedeckt. *K. Kautzsch.*

R. Krimberg. Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. X. Mitteilung. Über die Identität des Novains mit dem Carnitin. (Z. physiol. Chem. 55, 466—480. 21./5. [11./4.] 1908. Medizin.-chem. Labor. der Universität Moskau.)

Verf. weist nach, daß das früher von ihm und Gulewitsch (Z. physiol. Chem. 48, 418; 50, 372 und 53, 515) entdeckte Carnitin identisch ist mit dem von Kutscher aus Liebig's Fleischextrakt erhaltenen Novain. — Verarbeitet wurden 450 g Fleischextrakt und zwar im großen und ganzen den Angaben Kutschers (Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 10, 528—534) folgend. Zunächst wurden von analysenreinem Carnosin 3 g gewonnen, also dieselbe Menge, die Kutscher an Ignotin, das identisch mit vorerwähnter Substanz ist, erhielt. Auf andere Weise konnten dagegen aus 452 g Fleischextrakt 15,3 g Carnosin erhalten werden. Das isolierte Oblitinplatinat betrug 2,4 g; es schmolz bei 216—217° unter Zersetzung (nach Kutscher bei 230°). Durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure wurden dann 7,74 g Golddoppelsalz des Carnitins erhalten. Nach Gulewitsch und Krimberg wurden dagegen bedeutend mehr Carnitin als Quecksilberverbindung isoliert. Das aus dem Goldsalz dargestellte Carnitinchlorid ergab eine Drehung von $[\alpha]_D = -20,91^\circ$ ferner wurde die für Carnitin charakteristische Sublimatverbindung $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ dargestellt. Die kristallographische Vergleichung dieses nach Kutscher erhaltenen Goldsalzes mit einem auf andere Weise erhaltenen Carnitinpräparates ergab auch volle Identität beider Körper. Nach Abtrennung des Carnitins konnte durch Fällung mit Goldchlorwasserstoffsäure nur noch eine Base isoliert werden; die Goldverbindung wies die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{AuCl}_4$ auf; die freie Base

hat wahrscheinlich die Formel $C_6H_{44}N_2O_2$. — Verf. macht noch darauf aufmerksam, daß die dem Novain, das also zu streichen ist, entsprechende Verbindung, das Carnitin ein γ -Trimethoxybutyrobetain darstellt, wobei die β -Stellung der Hydroxylgruppe



noch unbestimmt ist (Z. physiol. Chem. 53, 525). Zum Schluß wird noch das Kautschuk-Verfahren (zur Untersuchung des Fleischextrakts bzw. zur Gewinnung der Extraktivstoffe der Muskeln) als ein nicht vorteilhaftes diskutiert. K. Kautschuk.

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

Differentialhahn. (Mitteilung aus dem eisenhüttenmännischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin).

Die Wirkung von Präzisionshähnen beruht im allgemeinen darauf, daß die zur Erzielung einer Querschnittsänderung notwendige Hahndrehung durch irgend eine Übertragungsvorrichtung leichter einstellbar gemacht wird. Die praktisch erreichbare Einstellungsgenauigkeit ist in letzter Linie stets durch die Durchlaßöffnung des Kükens und seine Reibung gegeben. Die Präzision der Einstellung nimmt mit steigendem maximalen Durchlaßquerschnitt der Hähne ab und ist auch beim einzelnen Hahn selbst, falls er zylindrische Kükensbohrung besitzt, groß nur bei geringen durchfließenden Mengen.

Schaltet man an Stelle eines Hahnes zwei Teilhähne mit halbem wirksamen Querschnitt parallel in eine Leitung, so verdoppelt sich die Präzision, da die gleiche Änderung der Durchflußmenge erst mit der doppelten Hahndrehung erfolgt. Ebenso wächst bei mehreren Teilhähnen die Präzision mit der Hahnzahl. Die praktische Ausführung dieses Gedankens ergibt einen Haupthahn mit parallel geschaltetem Hahn von geringerem Durchlaß.

Bei der Anwendung läßt man den Hahn mit geringerem Durchlaß zunächst geschlossen und stellt den Haupthahn annähernd auf eine etwas geringere als die geforderte Menge ein. Dann gibt man mit Hilfe des kleinen Hahnes so viel Durchflußquerschnitt zusätzlich frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Einkerbung an beiden Enden der Kükensbohrung zur weiteren Erhöhung der Präzision. Die Einstellungsgenauigkeit dieses „Differentialhahnes“ ist bis zum maximalen Durchlaßquerschnitt des Haupthahnes bei jeder beliebigen wirksamen Öffnung die gleiche und eine weit höhere als bei gewöhnlichen Hähnen.

Der beschriebene Hahn eignet sich zur genauen Regulierung der Durchflußmengen von Gasen und Flüssigkeiten sowohl für die Anwendung im Laboratorium wie in der Industrie, beispielsweise für Kippische Apparate, Schlammapparate u. a. Er ist durch D. R. G. M. 323 676 geschützt und wird hergestellt durch die „Werkstätte für Forschungsgeräte G. m. b. H., Freiburg i. Br.“

Adolf Koepsel. Über eine neue Methode zur Analyse von Gasgemischen auf elektrischem Wege. (Z. f. chem. Apparatenkunde 3, 377—406. 15./8. 1908.)

Die Methode beruht auf der ungleichen Leitungsfähigkeit der einzelnen Gase für Wärme, der zufolge gleich hoch erhitzte Körper sich in gleichen Zeiten in verschiedenen Gasen sehr ungleich abkühlen. Verf. benutzte für seine Versuche Nickelspulen von 0,05 mm Drahtstärke und als Wärmequelle den elektrischen Strom, wobei die Temperatur am Widerstand gemessen wurde. Bei Anwendung verschiedener Gasgemische fand er, daß die prozentuale Widerstandsänderung in der Gas Mischung gegenüber Luft bei einem bestimmten Widerstand, einer Temperatur von etwa 320° entsprechend, ein Maximum erreicht, d. h. daß bei dieser Temperatur die Abkühlungsfähigkeit des Gases am größten ist, wobei Verf. geringe Abweichungen einzelner Gemenge hiervon aus dem ungleichen Verhältnis zwischen Leitung und Strahlung erklärt. Namentlich der Wasserstoff ruft schon in geringen Mengen hohe prozentuale Änderungen hervor, wodurch das Verfahren zu seiner Bestimmung besonders geeignet erscheint. Zu beachten ist jedoch, daß die Strömung des Gases starken Einfluß ausübt. Derselbe wird aufgehoben indem das Gas, anstatt es direkt die Spulen bestreichen zu lassen, einen Cylinder passiert, in dem quer zu ihm ein zweiter Cylinder aus Glimmer liegt, der einen schnellen Temperatúrausgleich bewirkt. In diesem Glimmercylinder, dessen Enden mit Gaze verschlossen sind, befindet sich der Hitzdraht und zwar derartig geschaltet, daß beim Durchgang von Luft kein Ausschlag erfolgt, wohl aber beim Durchgang des Gases. Der Apparat selbst ist mit zwei derartigen Gefäßen versehen, nämlich je einem für Luft und für das Gas. Mit Hilfe des Kontrollapparates selbst wird durch geeignete Schalteinrichtung die Stromstärke konstant erhalten und mittels Regulierwiderstandes der Apparat auf Null eingestellt. Nun wird Luft und Gas durch die beiden Gefäße geleitet, und der Ausschlag am Galvanometer gibt den Prozentgehalt des Gases an Wasserstoff an. Bei sehr niedrigem Gehalt ist der Einfluß der Strömung so gering, daß man ihn vernachlässigen und in dem einen Gefäß mit ruhender Luft arbeiten kann. Für andere Gase kann man in dem einen Gefäß anstatt Luft das reine Gas zum Vergleich verwenden, oder besser, falls das Gas absorbierbar ist, die Gasmischung selbst, nachdem man ihr durch Absorption das Gas entzogen hat. Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders für Bestimmung der CO_2 in Rauchgasen, indem infolge der annähernd gleichen Geschwindigkeit beider Gase der Einfluß der Strömung ausgeglichen wird. Für Bestimmung des Methans im Grubengas wird der Apparat transportabel ausgeführt oder stationär über Tage, wobei man die Temperaturdifferenz gegenüber der Grube berücksichtigt oder die Gase selbst herausaugen muß. Durch Austausch des Galvanometers gegen ein Relais erhält man einen zuverlässigen Alarmapparat. Das gleiche Prinzip läßt sich in entsprechender Veränderung für Messung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen verwenden, die sich bis 1 mm pro Sek. hat fest-

stellen lassen, so daß der Apparat für die Lüftungstechnik von Bedeutung erscheint. Gebaut wird er von der Fabrik für techn. Meßinstrumente von G. A. Schultze in Charlottenburg. *Fw.*

J. Freundlich. Vorlage zur fraktionierten Destillation im Vakuum. (Chem.-Ztg. 32, 69, 820. 26./8. 1908.)

An Stelle einer von Lewkowitsch in seiner „Chem. Technologie u. Analyse der Öle, Fette u. Wachse“ empfohlenen ganz der früher beschriebenen von Henri Vigreux (R. 1635) entsprechenden Einrichtung, bei welcher letzterer der Kühler jedoch direkt in die Vorlage eingehängt ist, schlägt Verf. die Verwendung von 2 getrennten Sammelkolben vor, von denen der eine entleert wird, während der andere unter Vakuum steht. Allerdings werden dadurch mehrere Dreiweghähne bzw. eine größere Zahl einfacher Hähne oder Quetschen nötig. *Fw.*

Robert Le Rossignol. Ein neues Feinregulerventil für Hochdruckgase. (Chem.-Ztg. 32, 69, 820. 26./8. 1908.)

Um eine feinere Einstellung des Ventils an Stahlflaschen usw. zu erreichen, ist der Winkel des Ventilkegels auf 4° vermindert worden, so daß der Kegel die Gestalt eines konischen Dornes angenommen hat. Im übrigen ist die Bauart die übliche mit Gewinde auf der Spindel und Abdichtung mittels Stopfbüchse. Das Ventil hat sich vielfach bestens bewährt und wird von C. Desaga-Heidelberg hergestellt. *Fw.*

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate u. Großindustrie (Mineralfarben).

F. W. Dufert. Über die Zusammensetzung einiger chilenischer Caliches. (Wiener Monatshefte 29, 235—244. 21./4. 1908. Wien.)

Verf. hat festgestellt, daß neben Caliches mit sehr viel Perchlorat solche vorkommen, die fast frei davon sind. Daneben hat sich gezeigt, daß gerade die salpeterreichsten der von ihm untersuchten Proben ungewöhnlich viel Kali enthielten. Die Ergebnisse seiner Analysen werfen dem Verf. gewisse Streiflichter auf die Bildung der Salpeterlager. Die Gegenwart der Jodate, Perchlorate und Chromate läßt sich nur „auf Oxydationsvorgänge“ zurückführen. Zur Erklärung zieht Verf. die Aktion höherer, freier Stickoxyde unter Mitwirkung des Lichtes heran. Diese Annahme ermöglicht die Deutung der bis heute völlig rätselhaften Tatsache des Fehlens der Bromsalze in den Caliches, da Brom im Gegensatz zu Jod sich selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydieren läßt. Dadurch gewinnt die elektrochemische Theorie der Salpeterbildung an Wahrscheinlichkeit, die Annahme der Anhäufung relativ großer Mengen freier Stickoxyde in Luft und Tau. Die Anwesenheit größerer Kalimengen spricht für die Richtigkeit der Ochsensiuschen Anschauung, daß bei der Entstehung der Salpeterlager ozeanische Salze mitgewirkt haben.

Herrmann.

D. Crispo. Eine neue Reaktion zur Erzeugung von Natriumcarbonat. (Bil. Soc. chim. Belg. 22, 292—295. Sept. 1908.)

Entgegen der herrschenden Meinung gelingt es, Natriummetasilicat und Kreide zu Calciumsilicat und Soda umzusetzen, indem man z. B. in 100 l erwärmten Silicatsirup von 40° Bé. 48 kg gesiebte Kreide einträgt. Zur Vollendung der Reaktion wird die Masse zerstoßen und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Man entzieht dem sehr zerreiblichen Stein durch Laugen die Soda. Das erforderliche Metasilicat läßt sich durch Erhitzen von Natriumsulfat mit Sand und Kohle auf dunkle Rotglut erhalten.

Herrmann.

Ludwig Hattinger und Karl Ulrich. Bericht über die Verarbeitung von Uranpfecherzrückständen. Mitteilungen der Radiumkommission der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. (Wiener Monatshefte 29, 485—496. 30./7. 1908. Wien.)

Verf. haben 10000 kg Rückstände der K. K. Uranfabrik in Joachimsthal, etwa 30 000 kg Uranpfecherz mit durchschnittlich 53,4% Uranoxyduloxyd entsprechend, auf Radium verarbeitet. Dies geschah in folgender Reihenfolge der Operationen: 1. Kochen mit Ätznatron, auf 100 kg 50 kg Ätznatron in 200 l Wasser; die gesamten Kochlaugen, 0,1% des vorhandenen Radiums enthaltend, wurden verschüttet. 2. Digerieren mit dem anderthalbfachen Gewicht roher Salzsäure 1:1 auf dem Wasserbade. Aus der Lösung, nur äußerst geringe Radiummengen enthaltend, wurde mit Ammoniak und Wismut, Polonium und Aktinium und die seltenen Erden gefällt. Filtrat kam zum Ablauf. 3. Dreimal wiederholtes Kochen mit Sodalösung und Auslösen der Carbonate mit chemisch reiner Salzsäure. 4. Ausfällen mit Schwefelsäure aus den rein salzsauren Auszügen. 5. Wiederumwandeln des „Rohsulfats“ in Chlorid durch Sodaaufschluß und Lösen in Salzsäure. 6. Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zur Trockne verdampfen und Lösen des Calciumchlorids mit konz. Salzsäure, erhalten 20 kg trockenes Bariumradiumchlorid. 7. Einengung durch fraktionierte Kristallisation auf ca. 2 kg und weiteres Teilen in

- a) einen Kopf von 1,05 g Atomgewicht 225;
- b) vier weitere Fraktionen von zusammen 8,23 g;
- c) drei weitere von zusammen 2051 g.

Alle acht Fraktionen enthielten, aus der relativen Aktivität bestimmt, so viel Radium, als 3 g eines Radiumchlorids vom Reinheitsgrad des „Kopfes“ entsprechen. Außerdem wird eine Bromidfraktion erhalten, ca. 0,5 g, deren Radiumgehalt 0,256 g wasserfreiem Radiumchlorid entsprach. Es wurde gefunden, daß Radiumbromid beim Aufbewahren einen erheblichen Teil seines Bromgehaltes verliert, den es beim Erhitzen im Bromwasserstoffstrom wieder aufnimmt.

Herrmann.

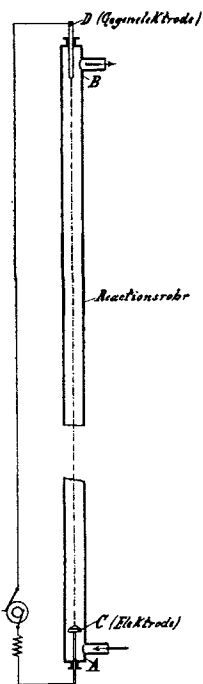
Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen. (Nr. 201 279. Kl. 12h. Vom 24./6. 1905 ab. [B].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen unter Anwendung verhältnismäßig geringer Spannungen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer im Innern eines Rohres isoliert angebrachten Elektrode und dem Rohre Gas hindurchgeführt werden kann, wobei das Rohr selbst als zweite Elektrode dient.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin ab-

geändert, daß nicht das Rohr selbst als zweite Elektrode dient, sondern daß eine besondere Elektrode angebracht ist, welche während des Betriebes dauernd in Entfernung von der anderen Elektrode gehalten wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der



Gasstrom in wirbelnder Bewegung durch das Rohr hindurchstreicht.

4. Verwendung der gemäß vorstehender Ansprüche erzeugten Lichtbogen zur Ausführung chemischer Gasreaktionen.

Es wird zunächst zwischen der Elektrode C und dem nächstliegenden Teil des Rohrs ein kurzer Lichtbogen gebildet. Die alsdann eingeleiteten Gase hindern darauf die Entladung zwischen der Elektrode und der Rohrwandung, und es bildet sich ein langer Lichtbogen zwischen der Elektrode und einem entfernteren Teil der Rohrwandung oder einer besonderen Gegenelektrode. Während bisher stabil brennende Lichtbogen nur bis zu einer Länge von etwa 10 cm erhältlich waren und längere nur im periodischen Entstehen und Wiederauslöschen

erhalten werden konnten, kann man nach vorliegendem Verfahren Lichtbogen bis zu einer Länge von vielen Metern erhalten, wodurch die Gase mit dem Lichtbogen viel länger in Berührung bleiben. Trotzdem bisher eine lange Berührung nicht für zweckmäßig gehalten wurde, erhält man dabei nicht nur eine weitergehende Reaktion und größere Konzentration der behandelten Gase an Umwandlungsprodukten, sondern auch unerwarteterweise eine bessere Ausnutzung der elektrischen Energie. Dabei ist die Apparatur äußerst einfach. Kn.

Vorrichtung zur Aufnahme heißer Stickoxyde.
(Schweiz, Patent Nr. 41 262. Vom 26./2. 1908 ab. Dr. Wilhelm Ostwald, Groß-Bothen.)

Für die Aufnahme der in der chemischen Technik sehr häufig vorkommenden heißen Stickoxyde ist bisher noch kein geeignetes Material gefunden worden. Zur Herstellung der Vorrichtung, die zur Aufbewahrung, Bewegung und Leitung dieser Stickstoffoxyde dienen soll, verwendet man Silicate, wie Glas, Ton usw., aber auch diese halten keineswegs auf die Dauer den Angriffen der heißen nitrosen Gase stand. Treten nun gar schwierige Bedingungen ein, wie z. B. beim Ostwaldschen Verfahren der katalytischen Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden, bei welchem auf der einen Seite die Wandungen des Apparates von ca. 300° heißen nitrosen Gasen bespült werden, während auf der anderen Seite kalte Frischgase vorhanden sind, so versagen die Silicate einfach, d. h. sie springen. Diesen Übelständen will der Patentinhaber dadurch

abhelfen, daß er die mit den Gasen in Berührung kommenden Teile aus Aluminium anfertigt. Cl.

Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigem Lithopon. (Nr. 202 420. Kl. 22f. Vom 2./4. 1905 ab. Dr. Wilhelm Ostwald in Groß-Bothen, Kgr. Sachsen, und Dr. Eberhard Brauer in Bochum.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigem Lithopon, dadurch gekennzeichnet, daß man das auf die übliche Weise hergestellte Rohprodukt einerseits mit solchen wasserlöslichen, nicht sauer reagierenden Verbindungen vermahlt, die auf Zinksalzlösungen fäallend wirken, oder andererseits mit Lösungen solcher Verbindungen behandelt und in letzterem Falle, ohne daß ein Nachwaschen mit reinem Wasser erfolgt, trocknet.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß das gegläutete Lithopon durch Einbringen in eine Lösung solcher Körper, welche auf Zinksalzlösungen fäallend wirken, abgeschreckt und direkt getrocknet wird. —

Die Behandlung von Lithopon mit löslichen Salzen ist schon vorgeschlagen worden (engl. Pat. 17 956/1903). Dort wurden aber diese löslichen Salze wieder entfernt, so daß sie keine Wirkung hinsichtlich der Lichtechtheit ausüben konnten. Kn.

II. Ätherische Öle und Riechstoffe.

H. Thoms. Über französisches Petersilienöl und einen darin entdeckten neuen Phenoläther, ein 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzol. (Berl. Berichte 41, 2753. 26./9. 1908. Pharmaz. Institut d. Univ., Berlin.)

Verf. hat schon früher (vgl. diese Z. 17, 145 [1904]) auf den Unterschied zwischen den Phenoläthern im deutschen und im französischen Petersilienöl aufmerksam gemacht, indem er nachwies, daß die Phenoläther des deutschen Öls weniger reich an Methoxylgruppen sind als wie beim französischen Öl. Die neuere vergleichende Untersuchung des Öls aus echten französischen Petersilienfrüchten und aus Früchten, die aus französischer Saat im Institutsgarten zu Dahlem gezogen waren, ergab folgendes: Aus 10 kg Samen französischer Herkunft, von Schimmel & Co. stammend, wurden 240 g Öl erhalten, aus 10 kg der selbstgezogenen Früchte 210 g. Aus der Zusammenstellung der Daten beider Öle geht u. a. hervor, daß das spez. Gew. des französischen Öls 1,03, das des Dahlemer Öls 1,07 (15°) betrug. Auch unterschieden sich die Methoxylzahlen der höhersiedenden Hauptfraktion beider Öle (Kp. 165—170°): 47 bzw. 35%. Diese Zahlen sowie die der vorhergehenden Hauptfraktionen 160—165° waren ebenfalls hoch, höher wie sich für Myristicin oder Apiole berechnet. In jeder der vier Fraktionen wurde die Gegenwart von Myristicin durch dessen Dibromid nachgewiesen. Der methoxylreichste Anteil, Fraktion II des französischen Öls, wurde mit alkoholischem KOH umgelagert, das Produkt mit Na + Alkohol reduziert und das entstandene Dihydrophenol wieder methyliert. Die beiden letztgenannten Produkte wurden sodann mit HNO₃ behandelt; aus beiden entstand das gleiche Nitroprodukt vom F. 65°, das als 1-Propyl-2, 3, 5-trimethoxy-4-nitrobenzol erkannt wurde.

Die Bildung dieses Körpers aus dem methylierten Phenol deutete darauf, daß durch Reduktion von mitanwesendem ApioI dessen O_2CH_2 -Gruppe aufgespalten und bei der nachfolgenden Methylierung ein 1-Propyl-2,3,5-trimethoxybenzol entstanden war, bei dem dann in 4-Stellung eine Nitrogruppe eingetreten ist. Andererseits sprach die Bildung des oben genannten Nitrokörpers aus dem hydrierten Produkt dafür, daß in einem tetramethoxylierten Körper, ähnlich wie früher beim Dihydroasaron beobachtet worden war, die p-ständige OCH_3 -Gruppe durch NO_2 verdrängt wird. Die Bestätigung dieser Vermutung wurde erbracht durch das Ergebnis der $KMnO_4$ -Oxydation der methoxyreichen Fraktion des französischen Öls, bei der eine Tetramethoxybenzoesäure, F. 87° , erhalten wurde, neben Myristicinsäure und wenig ApioIsäure. Den Phenoläther selbst, der der Säure zugrunde lag, konnte *Thoms* durch starkes Abkühlen der betr. Fraktion mit fester CO_2 isolieren; F. 25° . Elementaranalyse und optisches Verhalten führten zur Ermittlung seiner Konstitution als eines 1-Allyl-2,3,4,5-tetramethoxybenzols.

Rochussen.

E. M. Chace. Die Ermittlung geringer Mengen von Terpentingöl in Citronenöl. (*J. Am. Soc.* 30, 1475. Sept. 1908. Washington, Nahrungsmittelabteilung des Bureau of Science.)

Der zuerst von *Schimmel & Co.* angegebenen, von *Soldani* und *Berté* modifizierten Methode zur Bestimmung von Terpentingöl in Citronenöl (auf Grund der größeren Drehung der bei der Fraktionierung zuerst übergehenden Anteile) haftet der Nachteil an, daß einmal die Art der Destillation und der dazu nötigen Apparate das Resultat beeinflusst. Das Gleiche tut der verschiedene Drehungswinkel der einzelnen Terpentingölsorten, der bis zu $+30^\circ$ und darüber betragen kann. Ein weiterer Übelstand ist, daß das Terpentingöl nicht als solches gefaßt wird. In einem früheren Fall war es dem Verf. gelungen, aus den ersten Fraktionen eines verfälschten Öls ein Nitrosochlorid darzustellen, aus dem mit Hilfe eines Mikroskops zwei verschiedene Arten von Kristallen herausgelesen werden konnten. Vergleiche mit Pinen- und mit Limonennitrosochlorid ergaben die Anwesenheit beider Terpene. An bekannten Gemischen wurde ermittelt, daß ohne vorangehende Destillation sich 10–15% Pinen, bei Fraktionierung aus einem *Ladenburg*-Kolben 2%, unter Zuhilfenahme eines *Glinkischen* Destillieraufsatzes sogar schon $\frac{1}{2}\%$ Pinen nachweisen läßt. Zum Nachweis von Terpentingöl bzw. Pinen werden in einem *Ladenburg*-Kolben oder in einem gewöhnlichen Kolben mit *Glinki*-aufsatz von 50 ccm Öl 5 ccm abdestilliert, aus denen nach *Wallachs* Angaben das Nitrosochlorid dargestellt wird, das mikroskopisch untersucht wird.

Über das natürliche Vorkommen von Pinen im Citronenöl stellt das Bureau of Science eine eingehende Untersuchung an. In den Fällen, in denen Pinen bisher gefunden wurde, gelang dies nur bei Verarbeitung größerer Ölmengen, mindestens von etwa 10 l, nach wiederholter Fraktionierung. Da von *Schimmel & Co.* bei bedeutend größeren Ölmengen (50 l) kein Pinen gefunden worden ist, scheint das Vorkommen von Pinen zu schwanken.

Rochussen.

J. H. Coste. Die Prüfung von Terpentingöl und dessen Ersatzmitteln. (*Analyst* 33, 219. Juni 1908.)

Das neuerdings von Amerika nach Europa verschifft Terpentingöl unterscheidet sich etwa seit dem Jahr 1904 nicht unwesentlich von den früher gelieferten Qualitäten. U. a. ist bemerkenswert, daß die Fraktion vom Kp. 160 – 165° erheblich zugenommen, die Fraktion vom Kp. 155 bis 160° dagegen abgenommen hat. Es hat den Anschein, als ob schon dort aus Holz destilliertes „Terpentingöl“ zugesetzt wird. Verf. hat an 30 Öl-mustern Konstanten und Siedeverhalten untersucht und kommt hinsichtlich des jetzigen Standes der Terpentingölfrage zu folgenden Schlüssen: Zurzeit läßt sich nur feststellen, ob ein Öl mit Petroleum- oder anderen nichtterpenartigen Kohlenwasserstoffen verfälscht ist; ob ein Öl frisch und brauchbar ist oder alt und schlecht aufbewahrt; ob ein Öl ein gutes, aus Harzbalsam destilliertes amerikanisches (oder französisches) Terpentingöl oder ein ähnliches Produkt zweiten Ranges ist; ob ein Öl russisches Terpentingöl o. dgl. ist; ob das Öl, gleichgültig welcher Art, auf Grund seiner Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur als Verdünnungsmittel für Farben und Firnisse brauchbar ist. Im einzelnen sind für die Prüfung folgende Eigenschaften von Bedeutung. D_{15}^{20} $0,860$ – $0,871$; n_D^{20} $1,469$ – $1,472$; die optische Drehung nur insofern sie einen Anhalt über die Herkunft des Öls liefert. Man destilliert zweckmäßig 100 ccm Öl aus einem 3 Kugel-Ladenburgkölben und fängt die unter 155° übergehenden Teile gesondert auf, die auf Säuregehalt geprüft werden (alte Öle). Zur Abscheidung der Petrolkohlenwasserstoffe hat sich die *Armstrongsche* Probe (Schütteln erst mit verd. H_2SO_4 2 + 1 Vol., dann mit stärkerer Säure 4 + 1 Vol.) bewährt, zur Erkennung von „Terpentingöl“ aus Holz (Kienöl) die SO_2 -Probe. Nicht ohne Bedeutung für die praktische Verwendung des „russischen Terpentingöls“ ist die Beobachtung, daß es im Gegensatz zu amerikanischem Öl die Haut reizt und schmerzhaft Rötungen hervorruft.

Rochussen.

Raymond F. Bacon. Philippinische Terpene und ätherische Öle I. (*Philipp. J. science* A 3, 49. April 1908.)

Limonen aus Orangenschalenöl wurde ins Hydrochlorid und dieses durch Behandlung mit Mg nach *Grignard* in die Verbindung $C_{10}H_{17}MgCl$, löslich in wasserfreiem Äther, übergeführt. Mit Wasser entstand aus der Verbindung ein Dihydroterpen $C_{10}H_{18}$, dessen HCl-Derivat auf dieselbe Weise einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ lieferte. Es ist also die *Grignard*-sche Reaktion eine bequeme Methode zur Reduktion von Kohlenwasserstoffen. Das Limonen-Mg-Chlorhydrat reagierte mit Benzaldehyd in der Weise, als ob letzterer eine OH-Gruppe enthielte; das Reaktionsprodukt hatte die Formel $C_6H_5COMgCl$ und zersetzte sich mit Säuren unter Bildung von Benzaldehyd. Das chemische Verhalten dieses sehr zersetzlichen Additionsprodukts entsprach etwa dem des Acetonnatriums.

Rochussen.

Dasselbe. II. Ylang-Ylangöl. (Ebenda 65.)

Die Arbeit bringt sehr detaillierte Angaben über Handels- und Produktionsverhältnisse des Öls, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Zur Darstellung eines reinen Öls sind Hauptfordernisse

reiner Dampf, richtige Auswahl der übergelassenen Ölfractionen, dann das richtige Verhältnis zwischen der eingelegten Blütenmenge und dem Destillat, das im allgemeinen 1 : 400 betragen sollte, nicht, wie es vielfach geschieht, 1 : 150—200. Bei richtiger Destillation erhält man ungefähr gleiche Volumina eines erstklassigen und eines zweitklassigen Öls. In Ermangelung von analytischen Methoden zur Bewertung des Ylangöls, für die man bisher auf die subjektiv sehr schwankenden geruchlichen Eigenschaften angewiesen war, untersuchte **Bacon** 23 Prima- und 36 Sekundaöle, um aus den beobachteten Konstanten möglicherweise zur Unterscheidung brauchbare Regelmäßigkeiten festzustellen. Es wurde gefunden, daß die E.-Z. der erstklassigen Öle meist 100 oder mehr betrug, bei den anderen aber selten über 80 stieg; andererseits stieg bei den ersteren die bei 30° bestimmte Brechung selten über 1,4900, während sie bei den letzteren oft 1,5000 erreichte. Ferner schwankte die optische Drehung der feinen Öle meist zwischen —30° und —45°, die der Öle zweiten Ranges lag meist bei —60° und darüber. Das verschiedene optische Verhalten erklärt **Bacon** aus dem höheren Gehalt der Sekundaöle an Cadinen, überhaupt Sesquiterpenen, und an harzartigen Körpern. Versuche, ein minderwertiges, „verbrannt“ riechendes Öl durch Vakuumdestillation zu reinigen, schlugen fehl, da gefunden wurde, daß schon ein erstklassiges Öl an Geruchsqualität verliert, wenn es im Vakuum destilliert wird. Zum Teil läßt sich der „verbrannte“ Geruch durch längeres Durchleiten von Luft beseitigen. Zum Verfälschen des Ylangöls dienen Terpentinöl, Alkohol und fette Öle, zu deren Nachweis die bekannten Vorschriften gegeben werden. Unter den Bestandteilen des Öles fand **Bacon** als neu auf: Ameisensäure (durch die Analyse des Ag-Salzes, die Bildung von Kalomel aus Sublimat und die sofortige Oxydation mit KMnO_4 bewiesen) und Safrol oder Isosafrol (Auftreten des Heliotropgeruches bei Oxydation der betr. Fraktion Kp._{15} 105—115°). Die alkoholischen Bestandteile wurden in den einzelnen Fraktionen nach der Methode von **Zerewitinoff** bestimmt. (Vgl. diese Z. 21, 504 [1908].) Zu Vergleichszwecken synthetisierte **Bacon** ein Ylangöl und stellte weiter eine Reihe von Benzylestern verschiedener Säuren und Benzyläthern, sowie Geranyl- und Linalylmethyläther, endlich Geranylbenzoat dar. Weitere Arbeiten über die analytische Bewertung des Ylangöls werden angekündigt. *Rochussen.*

Verfahren zur Darstellung von Santaloläthern. (Nr. 202 352. Kl. 12o. Vom 17./3. 1907 ab. [By].) *Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Santaloläthern, darin bestehend, daß man Santalylhalogenide mit Metallalkoholaten oder alkoholischen Laugen behandelt oder Santalol bzw. Santelöl mit alkylierenden Mitteln behandelt. —

Die neuen Produkte haben nicht den intensiven Geschmack des Santelöls und wirken nicht wie dieses reizend auf Magen und Darm. *Kn.*

H. D. Gibbs. Analytische Trennung und Bestimmung von Salicylsäure und Salicylsäuremethylester und die Verseifung des Esters. (J. Am. Chem. Soc. 30, 1465. Manila.)

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salicylsäure und deren Estern (in pharmazeutischen Präparaten, wie Lebertranemulsionen, sowie gewissen Getränken)

läßt sich erstere durch Titration eines CHCl_3 -Zuzuges des betreffenden Objekts mit $1/50$ -n. Alkalilösung oder $1/10$ -n. NaHCO_3 -Lösung, mit Kongorot als Indicator, bestimmen. Der Gehalt an Säure wurde kolorimetrisch kontrolliert, beide Werte stimmten sehr gut überein: echtes Gaultheriaöl enthielt, titrimetrisch bestimmt, 0,025%, colorimetrisch bestimmt, 0,028% Säure; synthetisches Methylsalicylat in beiden Fällen 0,0113%. Zur Trennung von Säure und Ester schüttelt man mit einer $1/1$ -n. Lösung von NaHCO_3 aus, befreit diese Lösung von einer geringen Menge mitgelösten Esters durch mehrfaches Schütteln mit CHCl_3 und bestimmt die Säure wie oben angegeben. Die esterhaltigen Anteile werden verseift, die Lauge angesäuert und der Säuregehalt ebenfalls in vorgeschriebener Weise ermittelt. Bei der in Manila herrschenden hohen Zimmertemperatur (28—34°) muß, um Verseifung zu vermeiden, schnell gearbeitet werden. Verf. hat, um die Schnelligkeit der Hydrolyse bei etwa 30° kennen zu lernen, den Ester mit $1/10$ -n. und $1/5$ -n. wässriger, aus Na-Metall bereiteter NaOH-Lauge und mit $1/5$ -n. Na_2CO_3 -Lösung quantitativ verfolgt. Bei den NaOH-Laugen war die Verseifung nach 24 Stunden fast vollständig eingetreten; bei der Sodalösung wird Gleichgewicht in etwa einem Monat erreicht, wenn alles Na_2CO_3 sich unter Bildung von Na-Salicylat zu NaHCO_3 umgesetzt hat.

Rochussen.

F. W. Semmler und K. Bartelt. Homopiperonal und seine Derivate. (Berl. Berichte 41, 2751. 26./9. 1908. Chem. Inst. d. Univ., Berlin.)

Bei der Ozonoxydation von Safrol in wässrig-benzolischer Emulsion und folgender Wasserdampfdestillation des entstandenen, hierbei zerfallenden Ozonids wurde ein nichtflüchtiger Aldehyd erhalten, der, wie erwartet, als *homologes Piperonal*, CH_2O_2 : $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, identifiziert wurde; D_{20} 1,295, $F. 69^\circ$, Kp._{10} 143—144°. Semicarbazon, $F. 189^\circ$. Der Geruch des Aldehyds, der nebst der zugehörigen Säure in etwa 80% Ausbeute entstand, war verschieden von dem des Piperonals, aber angenehm. Über das Nitril wurde die Säure, $F. 127^\circ$, gewonnen; aus deren Methylester der korrespondierende Alkohol, Kp._{10} 156°, der im Geruch an Ylang-Ylangöl erinnerte.

Rochussen.

II 15. Cellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Celluloid, Kunstseide).

Verfahren zur Darstellung haltbarer Cellulose-derivate und deren Lösungen. (D. R. P. 201 910. Vom 19./2. 1907 ab. **Knoll & Co.**, Ludwigs-haven a. Rh. Zusatz zu D. R. P. 196 730.)

Im Hauptpatent wurde gezeigt, daß man die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Acetylcellulose verwandter Kontaksubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung dadurch beseitigen kann, daß man dem Acetylierungsgemisch gleich nach Beendigung der Acetylierung Stärke, Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren zufügt.

Neuerdings wurde nun gefunden, daß auch Nitrate geeignet sind, die erwähnte Wirkung hervor-zurufen und daß die hierbei freiwerdende Salpetersäure keinen schädlichen Einfluß auf die Haltbar-

keit der Lösungen und die Elastizität der daraus erhaltenen Produkte ausübt, sondern sogar infolge ihrer bleichenden Wirkung das Aussehen und den Wert der Ware verbessert.

Als Beispiel sei angegeben: In ein in bekannter Weise durch Lösen von 1 Teil Cellulose in 4 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nach dem Verfahren des Hauptpatentes hergestellte Lösung von Acetylcellulose wird, solange sie sich noch in einem gleichmäßig dickflüssigen Zustande befindet, die zur Abstumpfung der Schwefelsäure erforderliche Menge, z. B. 0,2 Teile gepulvertes Ammoniumnitrat unter Umrühren und gelindem Erwärmen eingetragen. Die Lösung wird nötigenfalls filtriert und kann dann ohne Waschung unmittelbar auf Fäden, Films und Celluloidmassen verarbeitet werden.

Cl.

Verfahren zur Herstellung von Blättern, Bändern oder Häutchen aus Auflösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak. (Nr. 201 915. Kl. 39b. Vom 11./6. 1907 ab. E. Crumière in Paris.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Blättern, Bändern oder Häutchen aus Auflösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß diese Gegenstände vor der üblichen Behandlung mit Säure einer Trocknung unterworfen werden. —

Die durch direkte Einführung der Lösung in Säuren erhaltenen Körper haben nur eine geringe Festigkeit. Nach vorliegendem Verfahren dagegen erhält man sehr feste Produkte. Die Ausführung geschieht derart, daß ein entsprechend gestalteter fester Körper mit der Lösung überzogen wird, die man dort trocknen läßt, worauf erst die Behandlung mit Säure usw. erfolgt.

Kn.

Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern. (D. R. P. 203 642. Vom 24./3. 1906 ab. Knoll & Co., Ludwigshafen.)

Die Herstellung von haltbaren Estern aus Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose und organischen Säureanhydriden in Gegenwart von Halogenfettsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Teil Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose 2 Teile oder weniger Halogenfettsäuren verwendet werden.

Cl.

Verfahren, um die in den Ablaugen der Sulfitecellulosefabrikation enthaltenen organischen Bestandteile schwer- oder unlöslich zu machen. (Nr. 202 132. Kl. 39b. Vom 9./5. 1907 ab. Dr. Ernst Trauer in Langen, Bez. Darmstadt. Zusatz zum Patente 197 195 vom 20./2. 1906¹⁾.)

Patentansprüche: 1. Verfahren, um die in den Ablaugen der Sulfitecellulosefabrikation enthaltenen organischen Bestandteile schwer- oder unlöslich zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Behandlung der Ablauge mit Säuren oder mit Säuren und Aldehyden nach Patent 197 195 erhaltene Produkt entwässert und einer Erhitzung ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung unter vermindertem Druck erfolgt. —

Das Verfahren ermöglicht eine Abkürzung der Behandlung mit Säure oder mit Säure und Aldehyd. Das Produkt eignet sich besonders auch als Entfärbungsmittel.

Kn.

Verfahren zur Herstellung einer celluloidähnlichen Masse. (D. P. R. 202 133. Vom 14./5. 1907 ab. Johannes Stocker und Feodor Lehmann, Berlin.)

Agar-Agar, Seetang oder andere Meeresalgen, sollen in kochendem Wasser aufgelöst bzw. mit diesem extrahiert werden, worauf der nach dem Verdunsten des Wassers zurückbleibenden Gallerte Ceresin, Stearin, Pinen- oder japanisches Wachs, venetianisches Terpentin, Ricinus- oder Mohnöl und in kaltem Wasser aufgeschlämmte Stärke unter Erhitzen und Rühren zugesetzt wird. Als Beispiel sei angegeben: In 3 l Wasser werden 300 g Agar-Agar oder Seetang bis zur vollkommenen Auflösung gekocht. Nachdem der größte Teil des Wassers verdampft ist, werden 100 g Ceresin usw. zugesetzt und die Masse weiter erhitzt, bis sie eine homogene Beschaffenheit angenommen hat. Dann setzt man ungefähr 50 g venetianisches Terpentin, 10 g Ricinus- oder Mohnöl und 100 g mit kaltem Wasser angerührte Stärke zu und setzt das Erhitzen unter Umrühren so lange fort, bis die Bestandteile innig miteinander vermischt sind.

Cl.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern, Platten, Formstücke, plastischer Gegenstände, Überzüge u. dgl. aus Lösungen mit Alkalien nach dem Verfahren des Patentes 197 250 behandelten Osseins. (D. R. P. 202 265. Vom 1./10. 1905 ab. Dr. André Helbronner und Ernest Vallée, Paris.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen nach der Formgebung mittels neutraler oder saurer Metallsalze, wie Ammoniumsulfat, Chlorzink, Kupfervitriol, mittels alkalischer Persulfate, Gerbsäure, mit Gerbsäure oder Oxalsäure versetzten Chlornatriums, oder mittels organischer Flüssigkeiten, wie Alkohol und Aceton, zum Gerinnen bringt, wobei die Gerinnungsmittel einzeln oder in Gemischen verwendet werden können.

Cl.

Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinnen enthalten ist. (D. R. P. 203 649. Vom 1./2. 1907 ab. Société pour la Fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet, Paris.)

Die Gebilde sollen beim Aufspulen mit reinem Wasser oder mit Wasser gewaschen werden, in dem Kalium-, Magnesium- oder ein anderes Metallsalz gelöst ist. Die Fäden sollen bei dieser Behandlung in ungefähr einer halben Stunde vollständig alkoholfrei werden. Die dabei erhaltene Alkoholätherlösung ist außerdem konz. etwa 15%ig.

Cl.

Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Casein. (Nr. 201 214. Kl. 39b. Vom 14./7. 1905 ab. Julius Kathe in Köln-Deutz.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von plastischen, formbaren und härtbaren Massen aus Casein, dadurch gekennzeichnet, daß frisch gefälltes und getrocknetes Casein oder trockenes Handelscasein mit konz. Schwefelsäure oder Chlorzinklösung zu einem zähen Schleim verrieben wird.

¹⁾ Diese Z. 21, 1115 (1908).

Während frisch gefälltes Casein zwar plastisch, aber nicht haltbar ist, so daß es alsbald verarbeitet werden muß, und außerdem viel Wasser zurückhält, so daß sich die gepreßten Gegenstände beim Trocknen werfen, und trockenes Handels-casein nur durch Zusatz sehr verd. Säuren oder Alkalien wieder plastisch gemacht werden kann, erhält man nach vorliegendem Verfahren ein Produkt, das nicht nur in frischem Zustande plastisch ist, sondern auch beim Trocknen die Plastizität beibehält und sich im übrigen in bekannter Weise verarbeiten läßt.

Kn.

II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

Fritz Ullmann. Über die Verwertung von Chlor in der organischen Großindustrie. (Chem. Industr. 31, 405—410. 1./7. 1908.)

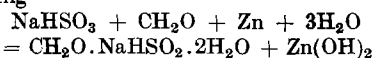
Der Aufschwung der Alkalichloridelektrolyse fordert dringend die Verwertung bedeutender Chlormengen. Die organische Großindustrie hat es verstanden, für die gesteigerte Chlorproduktion auch neue Absatzgebiete zu erschließen. Verf. nennt von aliphatischen Verbindungen, zu deren Herstellung Chlor benötigt wird, Monochloressigsäure, Essigsäureanhydrid, Phosgen, Tetrachlorkohlenstoff und die aus Acetylen und Chlor hergestellten Verbindungen. Außerordentlich groß ist auch heute schon der Chlorverbrauch zur Herstellung von Zwischenprodukten der aromatischen Reihe, beginnend mit dem wichtigen Chlorbenzol. Verf. zeigt an zahlreichen Beispielen, welche große technische Verwendung die Halogenbenzolderivate mit labilem Halogenatom besitzen. Mit der Entdeckung der Tatsache, daß durch Katalysatoren, vorzüglich Kupfer und Kupferjodür die Haftfestigkeit des Halogens in Benzolderivaten verringert werden kann, ist ein weiteres großes Verwendungsgebiet für Chlor erschlossen. Aber auch als Teil des Farbstoffmoleküls ist das Halogen wichtig geworden, da es nicht nur die Nuance günstig verändert, sondern auch die sonstigen Echtheitseigenschaften des Farbstoffs günstig beeinflusst, z. B. des Indigos, der Indanthrenfarbstoffe.

Herrmann.

Verfahren zur Herstellung von Aldehydsulfoxylaten. (Nr. 202 242. Kl. 12o. Vom 31./3. 1905 ab. [B]. Priorität vom 14./2. 1905 auf Grund der Anmeldung in Österreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aldehydsulfoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkstaub oder andere metallische Reduktionsmittel, Aldehyde und Bisulfite bei Siedetemperatur oder entsprechend längere Zeit bei niedrigerer Temperatur aufeinander einwirken läßt. —

Bei dem Verfahren nach Patent 165 807 erhält man durch Behandlung von Formaldehydbisulfiten oder Formaldehydhydrosulfiten mit Reduktionsmitteln zunächst keine reinen Sulfoxylate, sondern Gemenge mit anderen Salzen, aus denen erst die Reindarstellung erfolgt. Dies wird bei vorliegendem Verfahren vermieden, und man erhält nach der Gleichung



nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Zink und

Zinkhydroxyd sehr hochprozentiges oder reines formaldehydsulfoxylsaures Natrium. Kn.

Verfahren zur Darstellung des salzsauren Salzes von o-Dioxyphenyläthanolmethylamin in kristallisierter Form. (Nr. 202 169. Kl. 12g. Vom 21./9. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des salzsauren Salzes von o-Dioxyphenyläthanolmethylamin in kristallisierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß man die synthetisch gewonnene Base mit alkoholischer Salzsäure behandelt und auskristallisieren läßt. —

Aus dem als Suprarenin oder Adrenalin im Handel befindlichen o-Dioxyphenyläthanolmethylamin konnte man bisher kristallisierte Salze nicht darstellen, und die Lösung des salzsauren Salzes der selbst unlöslichen Base war schlecht haltbar. Das vorliegende Verfahren ermöglicht die Darstellung eines löslichen, haltbaren Salzes. Die synthetische Base wird nach Patent 157 300 erhalten.

Kn.

Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin. (Nr. 202 170. Kl. 12g. Vom 7./12. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiamin, darin bestehend, daß man p-Dichlorbenzol bei Gegenwart von Kupferverbindungen mit Ammoniak unter Druck erhitzt. —

Der glatte Ersatz beider Chloratome durch Ammoniak war nicht vorauszusehen. Außerdem bietet das Verfahren die Möglichkeit einer Verwendung des als Abfallprodukt in großen Mengen vorhandenen p-Dichlorbenzols.

Kn.

Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Alkalisalzen zur Bindung der Säuren. (Nr. 201 971. Kl. 12o. Vom 3./11. 1906 ab. Dr. Walther Miersch in Niedersiedlitz bei Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung aromatischer Sulfosäuren und ihrer Alkalisalze aus schwefelsäurehaltigen Sulfurierungsgemischen unter Anwendung von Alkalisalzen zur Bindung der Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfurierungsgemisch ohne Zusatz von Wasser oder mit einem nur zur Verhütung vorzeitigen Erstarrens ausreichenden Wasserzusatz mit den zur Bindung der Säuren dienenden Alkalisalzen, wie Kalium- oder Natriumchlorid, -sulfit, -carbonat oder -sulfat, versetzt und die Mischung so lange erhitzt, bis eine Trennung in zwei Schichten stattfindet. —

Das Verfahren ermöglicht eine einfache Trennung des organischen Produkts von den anorganischen Bestandteilen unter Gewinnung von Bisulfat. Die obere Schicht enthält nur noch sehr geringe Mengen anorganischer Stoffe. Wesentlich ist ein ausreichender Überschuß an Schwefelsäure, der ev. durch Zusatz von Schwefelsäure hergestellt werden muß.

Kn.

Verfahren zur Herstellung von substituierten Phenylthioglykol-o-carbonsäuren. (Nr. 202 243. Kl. 12o. Vom 24./11. 1906 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von substituierten Phenylthioglykol-o-carbonsäuren, darin bestehend, daß man diazotierte und zweckmäßig neutralisierte substituierte Anthranilsäuren mit lös-

lichen Metallsulfiden oder Metallsulfhydraten umgesetzt und das entstandene Produkt in derselben Lösung mit chloressigsäuren Salzen in alkalischer Lösung in getrennter oder in ein und derselben Operation zur Reaktion bringt. —

Der Verlauf der Reaktion ist besonders deshalb überraschend, weil nach der franz. Patentschrift 366 612 zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute die Reaktion bei der Herstellung von Phenylthioglykolsäure nicht mit Schwefelnatrium, sondern mit Polysulfid ausgeführt werden soll. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen. (Nr. 202 351. Kl. 12o. Vom 22./4. 1906 ab. [Kalle]. Zusatz zum Patente 188 702 vom 29./7. 1905¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patents 188 702 zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthen, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Erhitzen der Phenylthioglykol-o-carbonsäure als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel aromatische Monoamine anwendet. —

Es bilden sich zunächst die Anilidoverbindungen des 3-Oxy(1)thionaphthens, aus denen letzteres durch verd. Säuren abgeschieden wird. *Kn.*

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure. (Nr. 202 564. Kl. 12g. Vom 15./11. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure, darin bestehend, daß man p-Dichlorbenzolsulfosäure bei Gegenwart von Kupferverbindungen mit wässrigem Ammoniak unter Druck erhitzt. —

Während bei Abwesenheit von Kupferverbindungen nur ein Chloratom durch den Aminrest ersetzt und 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure gebildet wird, findet nach vorliegendem Verfahren die Ersetzung beider Chloratome glatt und mit guter Ausbeute statt. Das Produkt soll zur Herstellung weiterer Derivate der Benzolreihe und zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von Salzen mercurierter Fluoresceine. (Nr. 201 903. Kl. 22b. Vom 20./11. 1906 ab. Dr. Hermann Pauly und Dr. Viktor Traumann in Würzburg.)

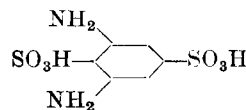
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salzen mercurierter Fluoresceine, darin bestehend, daß man auf Fluoresceine in Gegenwart von Alkalien Mercurisalze einwirken läßt. —

Der Eintritt des Quecksilbers in den Kern ergibt eine ähnliche Vertiefung der Nuance wie derjenige von Halogen. Man kann nacheinander mehrere Quecksilberreste in das Molekül einführen. Die Produkte liefern auf Metallbeizen schöne Farblacke von guter Wasch- und Lichtechtheit, ähnlich wie o-Dioxy- oder o-Oxycarbonsäurefarbstoffe. *Kn.*

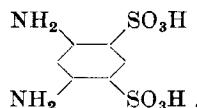
Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe. (Nr. 202 016. Kl. 22a. Vom 19./6. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die

Mono-, Di- und Trichloraniline kombiniert mit 1,3-Phenylendiamin-2,5-disulfosäure



bzw. mit 1,3-Phenylendiamin-4,6-disulfosäure



Die zuerst genannte Disulfosäure wird aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol-5-sulfosäure durch Umsetzung mit Natriumsulfit und Reduktion, die letztere durch Sulfonierung des m-Phenylendiamins (Pat. 78 834) erhalten. Die Farbstoffe ergeben auf Wolle in saurem Bade gelbe bis rötlichgelbe Färbungen von guter Licht-, Säure- und Alkaliechtheit. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxymonoazofarbstoffe. (Nr. 202 018. Kl. 22a. Vom 10./9. 1907 ab. [Griesheim-Elektron].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer o-Oxymonoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus o-Aminophenol und dessen Derivaten mit Aryl-1:6 bzw. 1:7-naphthylaminsulfosäure kombiniert.

Während die Mono- und sekundären Disazofarbstoffe aus den gewöhnlichen diazotierten Aminen und Aminoazoverbindungen und Aryl-1:6 und 1:7-naphthylaminsulfosäuren trübe und unschön, sowie säureunecht sind, erhält man nach vorliegendem Verfahren Produkte, die Wolle im sauren Bad rot bis violett färben und durch Nachchromieren tiefe, von Braun über Violett bis Schwarz sich erstreckende Töne von großer Walk-, Potting-, Dekatur- und Lichtechtheit ergeben. Gegenüber den Farbstoffen aus nicht arylierten Naphthylaminsulfosäuren sind die neuen Produkte wesentlich farbstärker. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen. (Nr. 202 116. Kl. 22a. Vom 28./6. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 198 102¹⁾ vom 11./12. 1906.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 198 102 geschützten Verfahrens zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß man statt der diazotierten 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren an erster Stelle hier die Arylsulfosäureester dieser Diazoverbindungen oder des diazotierten 1,8-Aminonaphthols selbst verwendet, und den Arylsulfosäurerest entweder nach erfolgter Kupplung mit den Mittelkomponenten aus den Zwischenprodukten oder erst nach weiterer Kupplung mit den Endkomponenten aus den fertigen Disazofarbstoffen abspaltet. —

Die Kupplung verläuft noch leichter und glatter als bei der bereits an Stelle der nach dem Hauptpatent verwendeten Aminonaphthole selbst vorgeschlagenen Verwendung der Diazoverbindungen der Schwefligsäureester des 1,8-Aminonaphthols und seiner Sulfosäuren (Pat. 199 175). Die Arylsulfosäureester werden durch Einwirkung von Arylsulfo-

¹⁾ Diese Z. **21**, 121 (1908).

¹⁾ Diese Z. **21**, 1467 (1908).

chloriden auf eine ätzalkalisch gehaltene Lösung des Aminonaphthols und seiner Sulfosäuren dargestellt.
Kn.

Verfahren zur Herstellung roter Disazofarbstoffe.
(Nr. 202 017. Kl. 22a. Vom 8./8. 1907 ab. [A].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung roter Disazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindung von o-p-Diaminophenylätherdisulfosäuren mit β -Naphthol kombiniert. —

Die Ausgangsmaterialien werden durch Sulfurierung des o,p-Diaminophenyläthers oder durch Einwirkung von o-Nitrochlorbenzolsulfosäure auf p-Nitrophenolnatrium, Reduktion und Sulfurierung oder durch Umsetzung von o-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Nitrophenolsulfosäure und Reduktion erhalten. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in schönen schwachen roten Tönen von gelblicherer Nuance als die des isomeren Farbstoffs aus p,p-Diaminophenylätherdisulfosäure.
Kn.

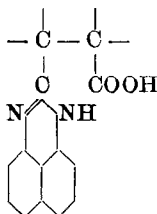
Verfahren zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen. (Nr. 201 906. Kl. 22c. Vom 5./6. 1907 ab. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Hünningen i. E.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Gallocyaninfarbstoffen, darin bestehend, daß Nitrosomonoalkylarylamine bzw. die entsprechenden Monoalkylaminoazokohlenwasserstoffe mit Gallussäure, Gallussäuremethylester, Gallaminsäure, Gallanilid, Gallonaphthaliden oder Catechin in geeigneten Medien kondensiert werden.

Die von Monoalkylaminen abgeleiteten Produkte sind im Gegensatz zu allen bis jetzt bekannten, von Dialkylaminen abgeleiteten Gallocyaninen, welche violettblau bis blau färbten, von viel röteren. d. h. rein violetten Nuancen.
Kn.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus 1,8-Naphthylendiamin. (Nr. 202 354. Kl. 12p. Vom 29./12. 1906 ab. [By].)

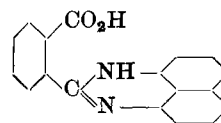
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus 1,8-Naphthylendiamin, darin bestehend, daß man die aus 1,8-Naphthylendiamin einerseits und den zu intramolekularer Anhydridbildung befähigten aliphatischen oder aromatischen Di- oder Polycarbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden oder Imiden andererseits erhältlichen Imidazolderivate vom Typus:



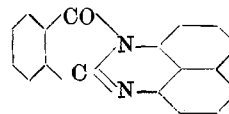
oder aber unmittelbar das Gemisch der zu diesen Körpern führenden, oben erwähnten Komponenten auf höhere Temperatur erhitzt. —

Bei dem Verfahren findet ein mehrfacher Wasseraustritt unter Bildung eines neuen chromophoren Ringsystems statt. Z. B. wird aus Phthalsäureanhydrid und 1,8-Naphthylendiamin zuerst unter

Abspaltung eines Moleküls Wasser das Zwischenprodukt



erhalten, das dann bei weiterem Erhitzen ein zweites Molekül Wasser abspaltet und den Körper



liefert. Die Kondensationsprodukte sind gelbrot bis violett gefärbt, die Zwischenprodukte heller. Die neuen Körper sollen als Ausgangsmaterialien zur Farbstoffdarstellung dienen.
Kn.

Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. (Nr. 201 837. Kl. 22e. Vom 21./4. 1907 ab. [M].)

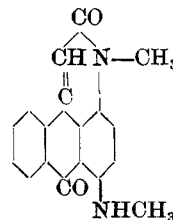
Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man die im Arylrest eine Aminogruppe enthaltenden 3-Oxy(1)thionaphthene bzw. 3-Oxy(1)thionaphthencarbonsäuren mit Isatin kondensiert. —

Die Ausgangsmaterialien werden aus den Aminosubstitutionsprodukten der Arylthioglykol-o-carbonsäuren durch Kondensation mittels Alkalihydrat erhalten. Der Farbstoff aus 6-Amino-3-oxy(1)thionaphthen färbt Wolle in leuchtend gelborangefarbenen, Baumwolle schwächer in rötlich-bräunlichen Tönen, derjenige aus 5-Amino-3-oxy(1)thionaphthen färbt Wolle rötlichgrau.
Kn.

Verfahren zur Darstellung von Amino-, Alkylamino- oder Arylaminoanthrapyridonen. (Nr. 201 904. Kl. 22b. Vom 22./3. 1907 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Amino-, Alkylamino- oder Arylaminoanthrapyridonen, darin bestehend, daß man durch negative Radikale substituierte Anthrapyridone mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen behandelt. —

Die Möglichkeit der Reaktion war nicht aus der Analogie mit den Anthrachinonderivaten zu schließen, weil die Konstitution der Ausgangsmaterialien wesentlich abweicht. Die neuen Produkte sind teils selbst Farbstoffe, teils Ausgangsmaterialien für solche. Beispielsweise färbt die Sulfosäure des p-Methylaminoanthrapyridons



ungebeizte Wolle in schönen roten Tönen.
Kn.

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 201 905. Kl. 22b. Vom 1./11. 1907 ab. [M].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Nitrochryszindimenthyläther zugleich mit aromatischen Aminen und Re-

duktionsmitteln, wie z. B. Zinnchlorür, in Gegenwart oder Abwesenheit von indifferenten Lösungsmitteln erhitzt und die so erhältlichen 1-Arylido-4-amino-8-methoxyanthrachinone mit Sulfierungsmitteln behandelt. —

Während die Einführung von Arylidoresten, wie sie bei 1,4-Aminooxyanthrachinon leicht gelingt (Pat. 125 666, 94 396, franz. Pat. 354 717), bei dem durch Reduktion von 4-Nitrochrysazindimethyläther (Pat. 193 104) erhältlichen 4-Amino-chrysazindimethyläther nicht durchführbar ist, gelangt man nach vorliegendem Verfahren unter Reduktion der Nitrogruppe und Ersatz des in 1-Stellung befindlichen Methoxys durch den Arylidorest zu den blauen 1-Arylido-4-amino-8-methoxyanthrachinonen, die durch Sulfonieren wertvolle blaue Wollfarbstoffe liefern. *Kn.*

Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe. (Nr. 201 834. Kl. 22d. Vom 23./4. 1907 ab. [By].)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man im Kern durch Alkyl substituierte m-Diamine oder deren Derivate im Gemisch mit aromatischen Nitroaminoverbindungen oder Derivaten derselben mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt und die so erhaltenen Schwefelungsprodukte in lösliche Form überführt. —

Das Verfahren ist eine Erweiterung desjenigen nach Patent 170 475, wo m-Toluylendiamin und m-Phenylendiamin mit Schwefel verschmolzen werden. Die Möglichkeit des Ersatzes des m-Phenylendiamins durch das billigere m-Nitranilin ohne wesentliche Änderung des Ergebnisses war mit Rücksicht auf die Angaben der Patentschrift 163 001 nicht zu erwarten. *Kn.*

Desgl. (Nr. 201 835. Kl. 22d. Vom 24./4. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 201 834 vom 23./4. 1907.)

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patents 201 834 zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Nitroaminoverbindungen hier die entsprechenden Dinitrokörper benutzt. —

Die Möglichkeit der Benutzung von Dinitroverbindungen war nicht vorauszusehen, weil Dinitrokörper für sich mit Schwefel erhitzt unter Feuererscheinungen zersetzt werden. Die Verwendung der Dinitrokörper bedeutet eine weitere Verbilligung der Produkte. *Kn.*

Desgl. (Nr. 201 836. Kl. 22d. Vom 2./5. 1907 ab. [By]. Zusatz zum Patente 201 834 vom 23./4. 1907.)

Patentanspruch: Neuerung in den Verfahren des Patents 201 834 und des ersten Zusatzpatents 201 835 zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort benutzten, im Kern alkylsubstituierten m-Diamine hier die keine Alkylgruppen im Kern enthaltenden m-Diamine, die von solchen sich ableitenden, gleichfalls im Kern nicht alkylsubstituierten Triamine oder Derivate dieser Diamine und Triamine verwendet, diese im Gemisch mit im Kern alkylsubstituierten Nitraminen bzw. den entsprechenden Polynitroverbindungen mit Schwefel erhitzt und die Schwefelungsprodukte nachträglich in lösliche Form überführt. —

Die Produkte sind den nach dem Hauptpatent und dem ersten Zusatzpatent erhältlichen analog. *Kn.*

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Kunstseide im Jahre 1907. Infolge der vielfachen Verbesserungen, die die Kunstseideerzeugnisse unausgesetzt erfahren, und die sich hauptsächlich nach der Richtung größerer Festigkeit und Feinheit des Fadens bewegen, konnte sich ihr Verwendungskreis wieder weiter ausdehnen. Neu hat sich die Kunstseide Eingang verschafft bei der Krawattenstoff- und Bandweberei; die Möbelstoff- und Tapetenweberei bediente sich ihrer in steigendem Maße, und die Litzen-, Tressen-, Borden-, die Spitzen- und Stickereiindustrien, die von jeher die Hauptverbraucher von Kunstseide waren, brachten immer größere Nachfrage. Die Gesamtwerterzeugung ist demgemäß gegen das Jahr 1906 um rund 600 000 kg auf etwa 3 Mill. kg gestiegen. Deutschland verbrauchte etwa 1,2 Mill. kg im Werte von 15 Mill. M., während die deutsche Herstellung sich auf rund 950 000 kg belief. Ausgeführt wurden etwa 450 000 kg gegen eine Einfuhr von 675 000 kg, letztere hauptsächlich aus der Schweiz und Belgien.

Für die Versorgung des Marktes kamen fast ausschließlich die Werke in Betracht, die nach dem Verfahren von Chardonnet und nach dem der Vereinigten Glanzstoffabriken arbeiteten, erstere mit 1,7 Mill. kg, letztere mit 1,125 Mill. kg. Der Rest des auf den Markt kommenden Materials war nach verschiedenen Verfahren hergestellt, von denen aber bisher keines eine größere Bedeutung erlangte, mit Ausnahme des Viscoseverfahrens, das anscheinend dem Versuchsstadium entwachsen ist, da in der zweiten Hälfte des Jahres größere Mengen auf den Markt kamen und wachsende Beachtung fanden. Fast alle jüngeren Unternehmungen, die, durch die großen Gewinne der alten Gesellschaften angeregt, gleich den Großbetrieb aufnehmen wollten, mußten die Erfahrung machen, daß ihre Verfahren noch nicht weit genug durchgearbeitet waren, und infolgedessen waren ihre Mittel mit Versuchen verbraucht, ehe sie mit einem marktfähigen Erzeugnis an die Öffentlichkeit kommen konnten. So mußte die Kunstseidefabrik „Silkin“ in Pilsdorf (Österreich) in Liquidation treten, und die Hanauer Kunstseidefabrik ihre Arbeiter bis auf 20 Mann entlassen. Von